

UEBER DAS ROTE MANGANSULFID

Abhandlung von Arno Wilpert

eingereicht bei der mathematisch-naturwissenschaftlichen  
Fakultät der Universität Dorpat zur Erlangung des Grades eines  
Magisters der Chemie

1884

# Inhalt

	Seite
A. Einleitung	2
B. Darstellung und Eigenschaften des Sulfids	6
1) Die Vorversuche (1-43)	7
Die ersten Darstellungen (1-7): 7, ihre Farbe 8, das graue Sulfid 8, die Ausbeute 8, das Waschen 8, die Bemühungen grellrotes Sulfid darzustellen 8, die Versuche (8-43): 9, die Wirkung des Sonnenlichts auf die Farbe des ausfallenden Sulfids 9, die Versuche zur Vergrößerung des Kornes der Sulfidkristalle (das Rühren während des H <sub>2</sub> S-Einleitens) 10, einzelne grellrote Niederschläge 11/12, das Verschwinden der grünen Niederschläge bei erhöhter Temperatur 12, Versuche mit Acetaten 12, die Ergebnisse der Vorversuche (8-43): 13.	
2) Die Versuche (44-135): der Einfluss der Herstellungstemperatur und der gelösten Mengen auf die Menge und Farbe des Sulfids	13
Die Herstellung reiner Lösungen 13, die Arbeitsweise 14/15, das Volum der Lösungen 15, das Abschätzen der Menge 16, ausgefallene Menge und Farbe in Abhängigkeit von der Darstellungstemperatur 16, dasselbe in Abhängigkeit von der Essigsäuremenge 20, die Wirkung der Acidität auf die Farbe der Niederschläge 25, die Menge und Farbe des Sulfids in Abhängigkeit von der Menge des Ammonium- (oder Na-) Acetats 26, dasselbe in Abhängigkeit von der Mn-Konz. 27, dasselbe bei paralleler Steigerung des Mn-Acetats und der Essigsäure 27, dasselbe bei gleichbleibendem Verhältnis: Mole NH <sub>4</sub> -Acetat / Mole Essigsäure 28/29, dasselbe bei parallel steigenden Mengen Mn-Acetat, NH <sub>4</sub> -Acetat und Essigsäure 30, gleiche Ausbeute bei wechselnden Mengen dieser drei Ausgangsstoffe 29, die Wiederholbarkeit der Versuche 30, die Wirkung der Dauer des H <sub>2</sub> S-Einleitens auf die Menge Niederschlag 31, dasselbe auf die Farbe des Niederschlags 32, die Farbe der zuerst entstehenden Trübung 33, die Wirkung der Einleitungsgeschwindigkeit des H <sub>2</sub> S auf die Färbung der Niederschläge 33, die Wirkung der Temperatur und der Einleitungs-Geschwindigkeit des H <sub>2</sub> S auf die Geschwindigkeit der Niederschlagsbildung 34, die Temperatur des Herstellens und die Korngrösse des Sulfids 36, die freie Essigsäuremenge und die Korngrösse 37, die grössten Niederschläge 38, die Krustenbildung 39, die mikroskopische Prüfung 40, die Tintenkristalle 40-42, die Versuche mit Formiaten 42.	
3) Die Schlussversuche (136-152): die Darstellung des Sulfids in grösseren Mengen	43
Die zur Darstellung empfohlene Zusammensetzung der Lösung 43, die Wirkung des grossen Volums der Lösung auf die Menge und die der Niederschläge 44, die Einzelheiten der Darstellung 43, 45, das Abschätzen und das Wägen zur Ermittlung der Ausbeute 46, die Farbe der Niederschläge makroskopisch und mikroskopisch 46, keine Doppelbrechung bei den Kristallen 46, die Krustenbildung 46/47, die Tintenkristalle 47, das Erhalten feiner und grober Niederschläge 47, die verschiedenen Mn-Acetat-Präparate und die Tintenkristallbildung 48, der Schutz gegen die Wirkung der Luft: Aufkochen und Abkühlen der Lösung 48, das Waschen der Niederschläge 48.	
C. Einige Eigenschaften des roten Mangansulfids	49
1) Das Verhalten gegen Alkohol	49
2) Das Verhalten gegen Trockenmittel, Luft und Stickstoff	53

Die Gewichtszunahmen beim Halten des Sulfids in Abwesenheit von Trockenmitteln 53, das Verglühen des  $\text{CaCl}_2$  mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  56, die Korngrösse des Sulfids und sein Anziehen von Feuchtigkeit 59, die Änderung der Farbe nach langem Aufbewahren 60.

Seite

3) Die Wirkung auf Bleiacetat-Papier (Abspalten von $\text{H}_2\text{S}$ )	60
--	----

Die Blindversuche 61.

4) Das Verhalten gegen $\text{H}_2\text{S}$ in der Trockne	66
--	----

Die Wirkung des  $\text{H}_2\text{S}$  auf die Farbe des Sulfids 66, die Arbeitsweise für das Halten des Sulfids in  $\text{H}_2\text{S}$  bei gewöhnlichem (1 Atmosph.) Druck 67, die ersten Wägeversuche und die starken Gewichtsschwankungen 68, die Serie von 170 Hilfwägungen und ihr Ergebnis 68, die Möglichkeit einer Oxydation 68/69, die Feststellung der Gewichtsänderungen des Sulfids durch Wägungen 69, das Beschlagen des Wägeglasses von innen während des Wägens 70, die Gewichtsänderungen der bei gewöhnlichem Druck gehaltenen Sulfide: (147): 70/71, (148): 71/72, (152): 73/74, (20): 75/77;

die Arbeitsweise und die Schwierigkeiten beim Halten des Sulfids in  $\text{H}_2\text{S}$  bei etwas erhöhtem Druck 78, die Blindversuche mit Luft und  $\text{H}_2\text{S}$  79, die Zersetzung des  $\text{H}_2\text{S}$  bei längerem Halten im Druckapparat 80, die Gewichtsänderungen der bei Überdruck gehaltenen Sulfide: (150): 81/82, (151): 83, Vergleichen der für gewöhnlichen und für Überdruck erhaltenen Ergebnisse 83/84, die Möglichkeit einer Oxydation 84, Schlussfolgerungen 85/86.

D. Die Zusammensetzung des roten Mangansulfids	86
--	----

Die Ausführung der Analysen 86; die Analysen: 1) die Vorversuche 89, 2) die abgeschlammten Proben 90, 3) die nicht abgeschlammten, in  $\text{H}_2\text{S}$  gehaltenen Präparate 92, die Besprechung der Ergebnisse 91, 93, 94, Wasserstoff oder Wasser im Bestande des Sulfids 93, die Formel des roten Mangansulfids 95, die Ergebnisse anderer Forscher und allgemeine Erwägungen 96ff.

E. Die Ergebnisse	101
F. Literatur	102
G. Verzeichnisse	103
1) Figuren-Verzeichnis	103
2) Tabellen-Übersicht	104
3) Verzeichnis der Versuche	107

18 Figuren, 73 Tabellen.

## A.    B i n l e i t u n g .

Herr Professor G. Landesen schlug mir als Gegenstand meiner Magister-Arbeit Folgendes vor: "Zusammensetzung und Eigenschaften des roten und grünen Mangansulfids, sowie der chemische Vorgang beim Übergang des roten Sulfids in das grüne". Die Ausdehnung und Anzahl der Versuche (in ganzen 152) mit dem roten Mangansulfid brachte es mit sich, dass von dem ursprünglich dreigliedrigen Vorwurf nur der erste Teil zur Ausführung gelangte. Dabei ist es nicht gelungen den Gegenstand erschöpfend zu behandeln, ganz abgesehen davon, dass nur ein ganz bestimmtes rotes Sulfid untersucht wurde, nämlich das durch  $H_2S$  in abgeschwächt saurer Lösung gefällte.

Irmerhin bildet eine Untersuchung gerade dieses Sulfids einen notwendigen Teil in der Erforschung der Mangansulfide und zwar schon deswegen, weil es bisher auffallend wenig untersucht worden ist - es ist statt seiner fast nur das in alkalischer Lösung erhaltene rosa Sulfid behandelt worden - , sodann jedoch, und das war eben die Hauptveranlassung für die vorliegende Arbeit, weil das Ergebnis einer neuerdings in unserem Laboratorium durchgeführten Untersuchung die Hoffnung aufkommen liess einen nahen Zusammenhang zwischen dem rosa und dem roten Sulfid zu entdecken /1/ ')

Das rosa Sulfid und das grüne sind also vorzugsweise behandelt worden. Aus der grossen Menge der Ergebnisse will ich nur einiges Wichtige ganz kurz hervorheben. Das grüne Sulfid hat die Zusammensetzung  $MnS$  /2/. Das findet auch Fischer /3/, der die Mangansulfide am eingehendsten behandelt hat. Aber auch bezüglich des grünen Sulfids herrscht nicht völlige Einstimmigkeit: Olsen u. Repalje /4/ finden mehr Schwefel, als <sup>es</sup> der Formel  $MnS$  entspricht; ferner finden einige Forscher das grüne Sulfid wasserhaltig, andere dagegen wasserfrei. Fischer /3/ findet beides und trifft somit wohl das Richtige. Auch das natürliche Sulfid Alabandin ist grün (die Farbe ist zwar eisenschwarz, jedoch der Strich grün) und hat die Zusammensetzung  $MnS$  /9/. Man hat es künstlich erhalten /10/.

-----

') Die Zahlen in Schrägstrich-Klammern verweisen auf das am Ende befindliche Literatur-Verzeichnis; Zahlen in runden Klammern bedeuten die Nummern der Versuche (wo nicht anders vermerkt).

Beim rosa Mangansulfid sind die Verhältnisse viel verwickelter. Von seiner Zusammensetzung sprechen wäre schon eine Ungenauigkeit, denn es gibt augenscheinlich mehrere Sulfide verschiedener Zusammensetzung, die alle rosa sind (das schliesst man zunächst daraus, dass nicht alle rosa Sulfide in Grün überführbar sind). In der Zusammensetzung finden Jordis und Schweizer /6/ einen kleinen Überschuss an S gegenüber der Formel  $MnS$ ; sie fällen das Sulfid mittels  $(NH_4)_2S$ . Fischer /3/ findet, dass <sup>das</sup> rosa Sulfid mehr S (mit  $MnS$  verglichen) enthält, wenn es mit  $NH_4SH$  gefällt wurde; dass das Verhältnis  $\%S/\%Mn$  genau dem des  $MnS$  entspricht, wenn  $(NH_4)_2S$  angewandt wurde; sodann, dass das Sulfid entsprechend weniger S enthält, wenn die Fällung mit  $Na_2S$  vorgenommen wurde. Neuerdings ist in unserem Laboratorium das Vorhandensein zweier rosa Sulfide von den Formeln  $H_2Mn_3S_4$  und  $(NH_4)HMn_3S_4$  sehr wahrscheinlich gemacht worden /1/.

Diese beiden Sulfide führen zu einer kurzen Erwähnung dessen, was über den Übergang eines rosa Sulfids in das grüne Sulfid bekannt ist. Es sind zahlreiche Untersuchungen hierüber angestellt worden, das Wesentliche ist in der eben erwähnten Arbeit /1/ zu finden, die zugleich eine neue Untersuchung darstellt. In allen jenen dort /1/ erwähnten Arbeiten handelt es sich in erster Linie um die Übergangsbedingungen (rosa - grün), nicht um den Vorgang des Übergangs selbst. In der letztgenannten Arbeit wird gefunden, dass das erwähnte rosa Sulfid  $H_2Mn_3S_4$  nicht in die grüne Form übergeht, dass jedoch das andere Sulfid  $(NH_4)HMn_3S_4$  unter Abspaltung von  $NH_4SH$  in die grüne Modifikation übergeht, /1/. Andererseits findet sich in der Literatur ein Hinweis, dass ein rosa Sulfid, dessen Zusammensetzung der Formel  $MnS$  entsprach, beim Erhitzen im  $CO_2$ -Strom ohne Gewichtsverlust in Grün überging /5,20/. Allgemein angenommen, daher auch in die Lehrbücher der analytischen Chemie übergegangen, war es bis jetzt, dass "die rosa Form in die grüne Form" übergeführt werden kann.

Dass alle diese Verhältnisse nicht so einfach sind, schon innerhalb der rosa Sulfide allein, zeigt eine Wärmetönung, die Berthelot /11/ für die Bildungswärme des Mn-Sulfids gefunden hat:

$Mn(C_2H_3O_2)_2 aq + Na_2S aq = 2 NaC_2H_3O_2 + MnS \text{ gefällt} + 6300 \text{ cal sofort} + 6700 \text{ cal nach einigen Minuten}$ : ein sehr einleuchtender Beweis einer inneren Umwandlung. Prof. Landesen machte mich darauf aufmerksam, dass diese Deutung der nachträglichen Wärmeausscheidung be-

reits Villiers gegeben hat /22/. Berthelot selbst scheint die nachherige Wärmeausscheidung eher der Langsamkeit des Fällungsvorgangs zuzuschreiben.

Hinsichtlich der chemischen Eigenschaften der Sulfide verweise ich auf Abegg /5/ und bespreche nur das rote Sulfid, soweit es bekannt ist.

1) Zunächst Olsen und Rapalje /4/. Diese Forscher erhielten aus neutraler Manganlösung, die mit Kalium- oder Natriumsulfid gefällt wurde, ein ziegelrotes Sulfid, das sich beim Raschen unter Luftabschluss nicht veränderte. Analysen ergaben 4-14 % "freien" Schwefel (also mehr S als der Formel  $MnS$  entspricht) und ferner, dass das Sulfid ziemlich anhydrioch ist. Bei einer Zusammenstellung dieses Ergebnisses mit dem früher erwähnten, das Fischer erhielt ( $Na_2S$  fällt ein Sulfid mit weniger S als in  $MnS$  enthalten ist) erscheint dies zunächst völlig unerklärlich.

2) Senarmont /// erhält gleichfalls ein ziegelrotes Pulver, und zwar mit Kaliumpolysulfid. Die Mangansalz-Lösung wird in ein Glaskügelchen gebracht, das Glaskügelchen kommt in ein dickwandiges Glasrohr mit der Polysulfidlösung, das Rohr wird luftleer gepumpt und zugeschmolzen, dann im Ofen auf 160-180° erwärmt. Ein Luftbläschen im Glaskügelchen sprengt dieses und die Reaktion geht vor sich. Das erhaltene amorphe Sulfid ist an feuchter Luft wenig, an trockener nicht veränderlich. Die Analyse ergibt fast genau  $MnS_2$ , das entspricht dem Hauerit. Ferner sagt Senarmont: „Wenn das Alkali-Monosulfid einen S-Überschuss enthält, ist das Produkt (gemeint ist schwarzes amorphes  $MnS$ ) mit Bisulfid verunreinigt. Wenn es einen Alkali-Überschuss enthält, ist das Produkt mit Oxyd verunreinigt.“

Es erscheint wahrscheinlich, dass Olsen und Rapalje beim Füllen des Mangansulfids polysulfidhaltiges Alkalisulfid anwandten und dadurch den überschüssigen Schwefel des Niederschlags verursachten.

3) Völker /8/ ist wohl der erste, der rotes Mangansulfid durch Einleiten von  $H_2S$  in Manganacetat erhalten hat. Da die freie Essigsäure weitere Sulfidausscheidung hinderte, filtrierte er die Flüssigkeit vom Sulfid ab und vertrieb die freigewordene Säure durch Abdampfen. Er wollte nicht die Essigsäure mit Alkali abstumpfen "weil durch die gleichzeitige Gegenwart von Schwe-

felkalium die Zersetzbarkeit des wasserhaltigen Schwefelmangans ausserordentlich begünstigt wird"; und das nach seiner Methode erhaltene Sulfid zeigte keine merkliche Zersetzung oder Farbenänderung beim Trocknen. In  $C_2H_4O_2$  löste sich das Sulfid und hinterliess S. Bei längerem Durchleiten bildete sich ein Sulfid, das viel greller rot war als das zuerst ausgefallene. Auch im Sonnenlicht erhielt Völker ein Sulfid "schön und intensiv roth, fast wie Mennige aussehend". Völkers Analysen geben einen deutlichen Überschuss an Schwefel gegenüber der Formel  $MnS$ . Im ganzen sind es 2 Analysen, das dunklere Präparat ergibt weniger S-Überschuss als das hellere. Wichtig ist noch die Feststellung, dass das Sulfid alkalische Reaktion zeigte (bläute Lakmuspapier), die sich durch Waschen und auch durch Glühen nicht aufheben liess.

4 ) Fischer /3/ untersucht in seiner ziemlich umfangreichen Arbeit in erster Linie das grüne Sulfid und den Übergang des rosa Sulfids in das grüne. Dann wendet er sich dem rosa Sulfid zu; er findet, dass es amorph ist, während Antony und Donnini sagen /20/, das rosa Sulfid sei kristallin. Dem aus schwachsaurer Lösung erhaltenen kristallinen roten Sulfid widmet er blos 4 Seiten. Er stellt es anders dar als Völker, indem er vom  $MnCl_2$  ausgeht, viel Ammoniumacetat zufügt, gelegentlich auch  $NH_4Cl$  zusetzt, aber schon gleich anfangs auch etwas freie Essigsäure. Die Fällung mit  $H_2S$  geschieht wohl bei gewöhnlicher - also Zimmertemperatur, da er hierüber nichts Näheres angibt, (nur bei einem Versuch erwähnt er Wasserbad-Temperatur). Um grössere, zugleich dunklere Kristalle zu erhalten, setzt er mehr Essigsäure zu Anfang des Einleitens zu. Da jedoch hierdurch die Ausbeute verringert wird, wendet er ein anderes Verfahren an: er trennt Kristalle und Flüssigkeit und lässt die Kristalle in einer neuen Flüssigkeit derselben ursprünglichen Zusammensetzung wachsen und, um das besser zu bewirken, rührt er stark die Flüssigkeit während des  $H_2S$ -Einleitens. Die Kristalle werden dadurch dunkelrot und schwer wie Sand. Die kristallographische Untersuchung ergab Doppelbrechung im Gegensatz zu den Kristallen des grünen Sulfids. Somit wäre der Dimorphismus des Mangansulfids erwiesen, meint Fischer. Die Zusammensetzung ermittelt er als  $MnS$  wasserfrei bei den dunkelroten Kristallen. Die helleren Kristalle, die nicht durch Rühren etc. künstlich vergrössert worden waren, werden wasserhaltig befunden und zwar bis

18 % Wasser können sie enthalten, was etwa einem  $\text{MnS} \cdot \text{H}_2\text{O}$  entspricht. Das rote Sulfid bildet kein Gel nach vielmaligem Auswaschen mit Wasser; es geht auch nicht in Grün über durch Behandeln mittels  $\text{NH}_3$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ , auch nicht nach  $1\frac{1}{2}$  Jahren Einwirkung; der Übergang in Grün kann jedoch durch Glühen im  $\text{H}_2$ -Strom bewirkt werden. Rosa Sulfid gibt hellgrünes, rotes - dunkelgrünes Sulfid. Es oxydiert an der Luft garnicht, sagt Fischer, wenigstens ist in keinem einzigen Fall Oxydation beobachtet worden. Seinen Wassergehalt allerdings verliert es leicht und vollständig an der Luft. Das sehr langsame Ausfallen des Sulfids beim Einleiten von  $\text{H}_2\text{S}$  erklärt Fischer damit, dass Mangansulfid zwar übersättigte Lösungen bildet, die aber sehr beständig sind. Die Fällung zeigte sich erst nach etwa  $\frac{3}{4}$  Stunde  $\text{H}_2\text{S}$ -Einleitens, und nach etwa 6 Stunden hatte Fischer 1-2 Gramm Niederschlag.

#### B. D a r s t e l l u n g und Aussehen des Sulfids.

Die Darstellung des Mangansulfids auf trockenem Wege ist in sehr verschiedenartiger Weise versucht worden. Der Ausgangsstoff war meist <sup>das</sup> Oxyd, Sulfat oder Karbohat des Mangans. Als Reduktionsmittel wurden angewandt:  $\text{H}_2\text{S}$ ; S;  $\text{S} + \text{H}_2$ ; C; CO;  $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{S} \dots$  Aber alle diese Mittel gaben dunkelgrünes bis grauschwarzes Sulfid /5/. Eine neue Darstellung des roten Sulfids auf diesem Wege zu suchen war daher wenig aussichtsreich. Aber auch die Darstellungen im Bombenrohr versprachen wenig Erfolg: Baubigny und Weinschenk /5/ erhielten beide das grüne Sulfid, der erste durch Sättigen bei 0° einer Lösung von Manganacetat + Essigsäure mit  $\text{H}_2\text{S}$ , Zuschmelzen und jahrelanges Stehenlassen bei gew. Temp.; der zweite durch Erwärmen von Mangansalz,  $\text{NH}_4\text{CNS}$ , Essigsäure und Wasser bei 230-250°. Zu demselben Schluss kommen neuerdings auch Moser und Behr /12/: sie sättigten  $\text{MnSO}_4$  + Ammoniumacetat mit  $\text{H}_2\text{S}$  im Druckkolben, und zwar sowohl bei 0°, als auch unter Wasserkühlung (10-12°) oder bei Zimmertemperatur; sodann erhitzen sie 24 Stunden lang auf 100°: "Es haben sich in dieser Zeit nur ganz geringe Spuren von schmutzig-grünem  $\text{MnS}$  gebildet... Auch aus einer neutralen Lösung von 0,1 gr  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  in 100 ccm liess sich das Mn nur zu ungefähr 70 % ausfällen" (leider fehlt hier eine Angabe über die



Farbe des Sulfids).

So bleibt der schon erwähnte Senarmont /7/ der einzige, der erfolgreich rotes Sulfid im zugeschmolzenen Rohr darstellte, jedoch wendet er Polysulfid an ohne dessen Zusammensetzung näher anzugeben, die bekanntlich leicht Schwankungen unterworfen ist.

Ich wandte mich daher der Darstellungsart Völkers /8/ und Fischers /3/ zu; zunächst nach Fischer. Die Ausgangsstoffe waren: Manganchlorür krist., 80- und 90 %-ige Essigsäure und Essigsaures Ammonium krist., sämtlich von Kahlbaum. Das Manganchlorür gab bei langandauernden Durchleiten von  $H_2S$  einen geringen Fe- und Mn-haltigen schwarzen Niederschlag, von welchem abfiltriert wurde.

#### 1. Vorversuche (1-43).

Der Zweck der ersten Versuche (1-7) war: das Sulfid auf beliebige Art darzustellen, einiges aus seinem Verhalten zu ermitteln und seine Zusammensetzung durch Analyse festzustellen. Ich nahm einen 300-ccm-Erlenmeyerkolben, durch dessen Kork ein Zu- und ein Ableitungsrohr ging, löste darin in etwa 200 bis 300 ccm Wasser 25 Gr.  $MnCl_2 \cdot 4 aq$  auf, + 10 Gr. krist. Ammoniumacetat + 1,2 ccm 80 %-ige Essigsäure (entspr. 1 ccm Eisessig), in Anlehnung an Fischer (Fischers Manganmenge war 4 mal geringer). Hierdurch leitete ich bei Zimmertemperatur  $H_2S$  durch mit einer Geschwindigkeit von 1 Blase je 1-2 Sek. Es fiel aber nichts aus, trotz mehrstündigen Einleitens, was übrigens nicht verwunderlich ist, da das krist. Ammoniumacetat kein neutrales sondern ein saures Salz ist. Nun nahm ich einfach Völkers Darstellungsart zu Hilfe und dampfte in einer Schale fast bis zur Trockne ein, löste in etwa 250 ccm warmen Wassers, filtrierte von geringen Verunreinigungen ab und leitete wiederum im selben Kolben  $H_2S$  ein. Jetzt entstanden Niederschläge. Das Einleiten wurde 14-24 Stunden fortgesetzt, meist über Nacht. Da sich nach 24 Stunden Füllen die Niederschlagsmenge nicht weiter zu vergrößern schien, wurde abfiltriert. Die Filtrate der aus 2 Lösungen so entstandenen ersten Niederschläge (1 u. 3) wurden vereinigt und durch wiederholtes Eindampfen, Verdünnen, Wiedereinleiten wurden weitere Fällungen erhalten (2, 4-7). Erstrebt wurde hierbei ein langsam ausfallendes Sulfid, etwa wie bei Fischer (Beginn der Trübung nach  $\frac{3}{4}$  St., Menge des Niederschlags nach 6 St. Einleitens 1-2 Gr.). Da das Abdampfen der Flüssigkeiten nicht völlig gleichmässig weit

getrieben werden konnte, so entstand beim Einleiten des  $H_2S$  die Trübung oft zu rasch; in diesen Fällen setzte ich schnell etwas Essigsäure zu, was dann die weitere Ausscheidung tatsächlich verlangsamte.

Die Farbe des Sulfids war beim Ausfallen bräunlich-rötlich, durch Stehen über Nacht unter  $H_2S$  wurde der Niederschlag deutlich kristallin, also gröber (rascher zu Boden sinkend beim Aufwirbeln) und leuchtender rot. Das häufige Abdampfen und Nouausscheiden gab immer schmutzigere braune neue Niederschläge, das nach dem letzten filtrierten Sarnelniederschlag (7) noch weiter erhaltene Sulfid war fast grau und wurde daher nicht mehr als "rotes Mangansulfid" untersucht. Graues Sulfid haben Olsen und Rapalje auch erhalten, aber auf ganz andere Weise: beim Trocknen des blassroten Sulfids im  $H_2S$ -Strom bei reichlicher Behandlung mit  $H_2S$  erhalten sie eine graue Masse an der Oberfläche /4/. Gegenüber dieser Angabe ist meine Beobachtung völlig entgegengesetzt (vgl. S. 66). Muck erhielt graues Sulfid (mit violetter Lösung allerdings) beim Behandeln des rosa Mangansulfids mit Ammoniumsulfat /21/.

Die Ausbeute an rotem Sulfid nach dem Abdampfverfahren ist recht gut: Die Präparate 1-7 wogen 12½ Gr., was bei einem Durchschnittsgehalt an 61 % Mn (vgl. Tab. 66) und den angewandten 50 Gr.  $MnCl_2 \cdot 4aq$  eine Ausbeute von rund 86 % Mangan als Sulfid ergibt.

Jedes der Sulfide wurde erst mit  $H_2S$ -Wasser gewaschen ohne besondere Massregeln zum Schutz gegen Luftwirkung; ich verliess mich auf die übereinstimmende Mitteilung von Fischer /3/ und Völker /8/ über die Beständigkeit des roten Sulfids. Sodann wusch ich mit Alkohol (Ausnahme (7): nur mit  $H_2S$ -Wasser), trocknete zwischen Filterpapier, dann erst prüfte ich seine Eigenschaften oder analysierte es.

Unter den Präparaten 1-7 befand sich eines (3), das sich durch grelle orangerote Farbe auszeichnete. Auch sonst schien es gut gelungen: es war gegen Alkohol anscheinend beständig und gab bei der Analyse den geringsten S-Überschuss (über die Formel  $MnS$ ). Das war die Veranlassung bei den weiteren Versuchen ausschliesslich nach den Entstehungsbedingungen dieses grellroten Sulfids zu suchen, um so mehr als es nahe liegt von mehreren Präparaten das grellrot gefärbte für das reinste zu halten. Die erste Reihe Stichproben (8-20), ferner eine weitere Reihe (21-36) unter Beobachtung einfacher gramm-

molekularer Verhältnisse der Ausgangsstoffe, ja, genau genommen, auch die planmässigen Versuche (44-135) wurden unternommen in der Absicht die Entstehungsbedingungen des grellroten Sulfids zu ermitteln. Dass es nicht so weiterging, war klar, denn die Darstellung der ersten Präparate (1-7) lässt sich keineswegs in eine fest umrissene, wiederholbare Vorschrift fassen. Die Versuche 8-43 gehören zu den unerquicklichsten der ganzen Arbeit, sie wurden in umfangreiche Tabellen zusammengefasst, in die alles mögliche eingetragen ist, was sich nur beobachten liess, aber verwenden kann man das alles nicht, daher verzichte ich auf die Niedergabe dieser Tabellen. Die Versuche waren jedoch recht zeitraubend und es dauerte lange, bis die beiden Haupt-Notwendigkeiten zur Erhaltung <sup>des</sup> grellroten Niederschlags erkannt wurden: erhöhte Temperatur während des Fällens und  $H_2S$  während des Trocknens. Gewiss ist die Menge freier Essigsäure auch nicht unwesentlich; im Gegenteil. Ihre Wirkung ist von Fischer direkt und von Völker indirekt beobachtet worden, aber darauf allein lässt sich kein Verfahren zur Darstellung <sup>des</sup> grellroten Sulfids gründen. In einer anderen Beobachtung jedoch stimmen Fischer und Völker /3,8/ nicht überein: Völker schreibt dem Sonnenlicht während des Fällens mit  $H_2S$  die Wirkung zu: die Farbe grellrot, fast wie Mennige werden zu lassen; Fischer findet keinen Unterschied zwischen <sup>dem</sup> Fällern im Dunklen und <sup>dem</sup> Fällern im Lichte einer Quarzlampe. Mir ist es auch nicht gelungen eine irgendwie merkbare Wirkung des Sonnenlichts auf die Farbe des entstehenden Sulfids festzustellen (103,105). Wohl aber kann ich die andere Beobachtung Völkers bestätigen, dass beim langen Einleiten das später entstandene Sulfid viel greller ist, als das zuerst ausgefallene, obgleich das keineswegs ausnahmslos zutraf (Ausnahmen waren grellrote Niederschläge, die rasch entstanden, später sehr grobkörnig und braun wurden). Die Erklärung Fischers, dass die grellrote Farbe durch eine grössere Menge freier Essigsäure bedingt ist, stimmt für diesen Fall, da gegen Ende der Fällung die Menge der freien Essigsäure gestiegen ist.

Nun zu den Versuchen (8-43). Zunächst ganz allgemein: gearbeitet wurde in denselben Erlenmeyerkölbchen, aber die Mengen der Stoffe wurden geändert. Die Wirkung wechselnder Menge Essigsäure auf <sup>die</sup> Farbe und Menge des Niederschlags bei gleichbleibender Menge  $MnCl_2$  und Ammoniumacetat wurde in den Versuchen 8, 10, 12, 15 unter-

sucht; im Versuch 16 wurde hohe Mangan- bei geringer Essigsäure-Konzentration angewandt, im Versuch 17 alle Stoffe hoch konzentriert, Versuch 18 u. 19 hatten geringe Konzentrationen aller Stoffe.

Bei den folgenden Versuchen 21-38 wurden einfachere Gr.-Mol.-Verhältnisse der Ausgangsstoffe eingehalten und kleinere Kölbchen angewandt (180 ccm Lösung statt früher 250 ccm), sonst war die Arbeitsweise dieselbe. Wiedorum wurde hauptsächlich die Wirkung wechselnder Essigsäuremengen bei gleichbleibender  $\text{MnCl}_2$ - und Ammoniumacetat-Konzentration untersucht (21-24, 27-29, 31, 32, 35-38), nur in 2 Versuchen (25, 26) wurde hohe Ammoniumacetat-Konzentration auf ihre Wirkung geprüft. Versuch 35-38 ergaben, dass man greller rot gefärbte Niederschläge bei höherer Temperatur ( $62^\circ$ ) erhielt.

Eine besondere Versuchsreihe wurde unternommen, um eine Vergrösserung der gebildeten Sulfidkristalle zu bewirken (8, 10-13, 20, 24, 27, 33). Fischer /5/ hatte das dadurch erreicht, dass er erstens immer wieder neue Lösung derselben Zusammensetzung auf die entstandenen Kristalle goss, zweitens dadurch, dass er die Lösungen während des  $\text{H}_2\text{S}$ -Einleitens sehr stark rührte. Zunächst stellte ich fest, (8), dass ein mehrfaches Aufgiessen einer mit  $\text{H}_2\text{S}$  gesättigten neuen Lösung derselben Zusammensetzung sowie langes Stehenlassen dieser Lösung unter dem Druck des  $\text{H}_2\text{S}$ -Apparates den darunter liegenden Niederschlag nicht merklich verändert. Wurde die neu aufgegoßene Lösung nicht bloß mit  $\text{H}_2\text{S}$  gesättigt und unter  $\text{H}_2\text{S}$ -Druck gehalten, sondern  $\text{H}_2\text{S}$  durchgeleitet, so bildete der  $\text{H}_2\text{S}$  in jeder neuen Lösung eine neue Fällung, wirkte aber auf den alten Niederschlag nicht sichtbar ein. Dann versuchte ich zu rühren. Die Lösung wurde im offenen Glase gehalten,  $\text{H}_2\text{S}$  eingeleitet und gleichzeitig die Flüssigkeit mit einem Propeller gerührt, der durch einen Heissluftmotor (1/60 PK) angetrieben wurde. Bei flüchtiger Beurteilung der Ergebnisse scheint es, als hätte das Rühren nichts geleistet. Bei genauerer Prüfung will ich die Wirkung des Rührens in 2 Wirkungen sehen: 1) <sup>das</sup> Rühren befördert <sup>die</sup> Oxydation; das ist der Grund, warum kleine Niederschläge verschwanden, grünlich-grau wurden oder gar nur Schwefel hinterliessen (13); 2) das Rühren bewirkt tatsächlich ein Wachsen der Kristalle, ein Teil der Kristalle wurde schwer (rasch zu Boden fallend beim Aufwirbeln, (27)). Da eine ähnliche Wirkung der Kornvergrösserung aber auch durch langes (3 Tage z.B.) Einleiten von  $\text{H}_2\text{S}$  erreicht werden konnte (19), so ist die tatsächliche Wirkung des Rührens in mei-

nen Versuchen gering gewesen. Zudem wurden die Niederschläge nicht greller rot sondern braun (27). Dass tatsächlich 2 Vorgänge sich überlagern (Oxydation und Kristallwachstum), zeigte deutlich Versuch 24: nach dem ersten Rühren war der Niederschlag dunkler geworden, nach dem zweiten heller (oberflächliche Ausscheidung von S?). Der letzte Kornvergrößerungsversuch (33) gab ein positives Resultat: andauerndes Rühren bei erhöhter Temperatur (80°, an 6 Tagen hintereinander) gab einen schweren wie Sand knirschenden Niederschlag, dessen Farbe zwar rotbraun aber immerhin ein wenig greller ist als der anfangs vor dem Rühren im selben Versuche in der Kälte erhaltene Niederschlag. Zugleich war die Wirkung der Oxydation bei erhöhter Temperatur hier besonders deutlich: ein Teil des Sulfids von hellerer Färbung sammelte sich oben im Glase wie eine Haut an, und liess sich durchaus nicht quantitativ von der schweren Hauptmasse abschlemmen.

Besondere Erwähnung verdienen noch 3 Niederschläge: 14, 20, 33. Sie waren aus abgearbeiteten Lösungen entstanden, die ich gesammelt, eingedampft, von neuem gelöst und durch  $H_2S$  gefällt hatte. Ihr quantitativer Bestand war unbekannt, qualitativ enthielten sie vor dem Eindampfen  $MnCl_2$ ,  $NH_4$ -Acetat, Essigsäure und  $H_2S$ . Was während des Eindampfens geschieht, lässt sich nur mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit vermuten; sicher ist es jedenfalls, dass der Mangangehalt sich stark anreichert, während die übrigen Bestandteile Zersetzung erleiden. Das Einleiten von  $H_2S$  in solche Lösungen ergab auffallend schöne grell orangerote Fällungen. Bei genauerem Zusehen war es jedoch nicht so einfach; im Einzelnen: <sup>der</sup> Niederschlag 14 ergab nach 1 Tag  $H_2S$  <sup>-Einleiten</sup> eine grüne Trübung, nach etwas  $NH_3$ -Zusatz - starke hellgraugrünliche Trübung, nach weiteren 24 St.  $H_2S$  - einen dreischichtigen Niederschlag: oben (2/5) grellrot-orange, Mitte (2/5) schmutzig-dunkelrosa, unten hell graugrün. Weiteres Einleiten veränderte den Niederschlag nicht mehr, der Kolben wurde verkorkt, der Kork paraffiniert. Nach weiteren 4 Tagen fing die Leuchtkraft der oberen orangeroten Schicht an abzunehmen, später trat noch ein Stich ins Lila hinzu, allmählich blasste das Sulfid immer mehr ab. Clermont und Guiot /13/ finden, dass <sup>das</sup> rosa Sulfid im geschlossenen Rohr durch KSH violett gefärbt wird; Muck /21/ findet, dass es grau-violett gefärbt wird durch Einwirkung von Ammoniumsulfat (Polythionatbildung).

Der Niederschlag 20 war noch merkwürdiger: da der Schwefelwasserstoff zu rasch eine Trübung gab, setzte ich 2 mal etwas Essigsäure hinzu. Daraufhin war nach 21 Stunden  $H_2S$  <sup>Einleiten</sup> der Niederschlag am Boden grün, oben grellrot. Ich liess nun bei ca.  $90^\circ$  12 Stunden lang  $H_2S$  durch, hierauf 3 Stunden lang in der Kälte  $H_2S$ ; jetzt war die Farbe etwas abgeblasst, das Grün war verschwunden. Der Niederschlag war feinkörnig (langsam zu Boden fallend) geworden, die Farbe aber immerhin grell orangerot geblieben. Der Kolben wurde verkorkt, nicht einmal paraffiniert, und durch einen glücklichen Zufall gelang es diesen Niederschlag nach 20 Monaten Stehens, offenbar unoxydiert, zu analysieren (s. Tab. 69).

Auch <sup>der</sup> Niederschlag 33a war aus einer solchen von quantitativ unbekannter Zusammensetzung gefällten Lösung erhalten; wiederum war der Niederschlag oben dunkel orangerot, unten befand sich eine viel grössere grünbraune Schicht. Nach 9-stündigem kalten Rühren hatten sich die Schichten umgekehrt: unten <sup>ein</sup> roter Niederschlag, oben <sup>eine</sup> grüne Trübung. Weitere 13 St. kalten Rührens (jedesmal unter  $H_2S$ -Durchleiten) veränderten ihn nicht, jedoch nach dem ersten heissen Rühren war der Niederschlag viel rötlicher und rascher absitzend geworden. Die Endwirkung des andauernden heissen Rührens (6 Tage bei  $80^\circ$ ) ist bereits besprochen (S. 11 oben).

Eine weitere kleine Reihe von Versuchen (30, 34, 39-43) mit Mn-Acetat und Essigsäure ohne Ammoniumion-Zusatz ergab nichts Neues. Das verwendete Manganacetat war nicht sorgfältig genug gereinigt worden, die Farbe der Fällungen war unrein. Beachtenswert ist jedoch ein Versuch (34): die Mangan-Konzentration war hoch ( $24\frac{1}{2}$  Gr.  $Mn(C_2H_3O_2)_2 \cdot 4$  aq in 180 ccm), kein Essigsäurezusatz, das ausgefallene Sulfid graurosa (mit grünen Punkten), das zuletzt gefallene obere grellrot. Damit wäre erwiesen, dass hohe Mangan-Konzentration die grellrote Farbe der zuletzt ausfallenden oberen Sulfidschicht bewirkt; diesem Grund hatte ich bei den Niederschlägen 14, 20, 33 angenommen, wo die Mangan-Konzentration jedenfalls hoch war.

Ausserst beachtenswert ist das Zum-Verschwinden-Bringen des grünen Niederschlages durch Einleiten von  $H_2S$  bei erhöhter Temperatur, wie das mit Sicherheit beim Niederschlag 20 geschah und mit grosser Wahrscheinlichkeit beim Nd. 33. Ich bedauere das nicht genauer untersucht zu haben, sagt doch nicht allein Abegg /5/, sondern auch Clermont und Guilot /13/, dass es noch nicht gelungen sei

grünes Sulfid in das rosa zu verwandeln.

Die wesentlichen Ergebnisse der Versuche 8-43 zur Darstellung grellroten Sulfids lassen sich somit kurz zusammenfassen: Einleiten von  $H_2S$  bei erhöhter Temperatur macht das Sulfid greller rot; unter den verschiedensten Umständen zeigte sich das, wie schon gesagt, sowohl bei Untersuchung der Wirkung des Essigsäurezusatzes (35-38), als auch beim Anwenden von Röhren (33), endlich beim Verschwinden-machen unerwünschter grüner Niederschläge (20,33). Ausserdem noch hat höhere Mangan-Konzentration die Wirkung, dass sie das Entstehen eines grellroten Sulfides begünstigt.

2. V e r s u c h e 44 - 135: vom Einfluss verschiedener Temperatur- und Konzentrations-verhältnisse auf die Menge und Farbe des Sulfids.

Da die zahlreichen Stichproben zwar Hinweise aber keine direkte Vorschrift zur Darstellung<sup>des</sup> grellroten Sulfids ergeben hatten, sollte nun planmässig der Einfluss der Fällungstemperatur und der Acidität untersucht werden; zunächst aus praktischen Gründen in ziemlich verdünnten Manganlösungen. Späterhin sollten auch konzentriertere Lösungen angewandt werden. Dazu waren reine Lösungen von bestimmtem Gehalt herzustellen.

1) Manganacetat wurde zunächst aus  $MnCl_2$  puriss. kryst., später aus abgearbeiteten Mangan-Flüssigkeiten hergestellt. Die Verunreinigungen wurden durch Einleiten von  $H_2S$  von Zeit zu Zeit im Laufe eines Monats abgeschieden, die filtrierte Lösung mit Ammoniumcarbonat gefällt und das  $MnCO_3$  mittels vielfachen Dekantierens (bis zur Kolloid-Bildung) gewaschen. Durch Auflösen des Mangancarbonats in Essigsäure und Kristallisieren wurde das Manganacetat dargestellt. Es wurde nach Merck /15/ geprüft und rein befunden.

2) Normale Essigsäure wurde nach Classen /14/ durch Titrieren mit  $Ba(OH)_2$  erhalten.

3) halbnormales Ammoniumacetat wurde durch Zusammengieszen von  $n-NH_3$  und  $n$ -Essigsäure erhalten. Das Titrieren des  $n-NH_3$  erfordert Sorgfalt (Eingiessen in überschüssige  $HCl$ , Rücktitration mit  $Ba(OH)_2$  am besten in <sup>einer</sup> Stöpselflasche). Später fand ich in der Literatur eine wohl einfachere Titrieremethode für Ammoniumacetat /16/.

4) Ausserdem kamen noch zur Anwendung: a) Essigsaures Natrium DAB5, Kahlbaum; b) Manganformiat, durch Auflösen reinen Carbonats in 80 %-iger Ameisensäure (1,18, Kahlbaum) und Kristallisieren dargestellt; c) Ammoniumformiat, durch Zusammengiessen von  $\text{NH}_3$  und  $\text{HCOOH}$  sowie Kristallisieren gewonnen; d) normale Ameisensäure, dargestellt wie n-Essigsäure, vgl. 2).

Es wurde nun mit Lösungen gearbeitet, deren Volum auf 50 ccm festgesetzt wurde. Hierzu wurden kleinere (100-ccm) Kölbchen verwandt, wie früher mit Zu- und Ableitungsrohr (durch den Kork gehend) versehen. An das Ableitungsrohr wurde noch ein Blasenähler zum Schutz gegen die Aussonluft angeschlossen. Das Kölbchen wurde in ein Wasserbad getan, dessen Wasserfläche wurde höher gehalten als jene im Kölbchen, und mit dem Einleiten des  $\text{H}_2\text{S}$  wurde erst nach eingetretenem Temperatenausgleich begonnen (was durch Prüfung jedesmal festgestellt wurde); s. Fig. 1.

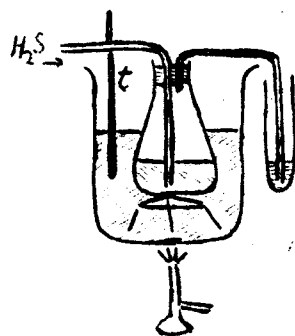


Fig. 1.

Ich bereitete mir sodann eine neutrale n/10 Manganacetat-Lösung, nahm davon 50 ccm und leitete bei  $30^\circ$   $\text{H}_2\text{S}$  durch. Als die Fällung beendet schien, goss ich die Hauptmenge der Lösung zur abgearbeiteten Mn-Flüssigkeit (Rückstände), den Niederschlag sammelte ich jedoch möglichst quantitativ in ein Probiergläschen, zusammen mit nur wenig Mutterlauge (etwa 2 Gläschen), verdrängte die Luft aus dem Gläschen durch  $\text{H}_2\text{S}$ , verkorkte darauf das Gläschen, paraffinierte den Kork und stellte das Gläschen zu späteren Vergleichen beiseite (44). Dann nahm ich wieder 50 ccm n/10 Manganacetat-Lösung und leitete diesmal bei  $40^\circ$   $\text{H}_2\text{S}$  durch. Mit Niederschlag und Flüssigkeit verfuhr ich sodann auf dieselbe eben erwähnte Art, (45), fällte in einer neuen n/10 Manganacetatlösung das Sulfid bei  $50^\circ$  (46), sodann bei  $60^\circ$  (47) u.s.w., in jedem neuen Versuch bei einer um  $10^\circ$  höheren jedoch konstant gehaltenen Temperatur, bis ich  $90^\circ$  erreicht hatte, (50). Dann begann ich eine neue Versuchsreihe, ich änderte die Konzentration des Manganacetats nicht, setzte jedoch 0,5 ccm n-Essigsäure zu und fällte das Sulfid bei  $30^\circ$  (52), sodann in einem neuen Versuche bei  $40^\circ$  (53) u.s.w. wieder bis  $90^\circ$ . Eine weitere Versuchsreihe (58-64) bei denselben Temperaturen wurde mit mehr Essigsäurezusatz gemacht ohne die Manganacetat-Konzentration zu ändern. Der



Essigsäure-Zusatz wurde dann in einer neuen Reihe gesteigert, bis schliesslich in der ganzen Reihe nichts mehr ausfiel. Dann blieb ich beim grössten Essigsäure-Zusatz, versuchte jedoch die Essigsäure durch Zusatz neutralen Ammoniumacetats abzuschwächen, um wieder Niederschläge zu erhalten, ich pipettierte zu dem Zweck gewisse Mengen  $n/2$ -Ammoniumacetats und  $n$ -Essigsäure zusammen, löste soviel Manganacetat darin auf, dass die Konzentration des Manganacetats wie früher ( $n/10$ ) blieb und leitete wieder  $H_2S$  durch. Bei diesen Versuchen habe ich selten Temperaturen unter  $60^\circ$  angewandt, weil es sich herausgestellt hatte, dass die Fällungen bei niedrigen Temperaturen nicht so grell rot waren oder bei höherem Essigsäure-Zusatz unter  $60^\circ$  überhaupt nicht erfolgten. Wie eingangs erwähnt, hielt ich das Volum jeder einzelnen Versuchslösung auf 50 ccm, um nicht durch Veränderungen im Volumen eine neue Unbekannte einzuführen. Nahm ich 40 ccm  $n/2$ -Ammoniumacetat-Lösung und 10 ccm  $n$ -Essigsäure, so konnte ich darin noch Manganacetat in fester Form auflösen, ohne dass das Volum sich beachtenswert änderte. Ich machte jedoch später noch einige Versuche, in denen mehr  $n$ -Essigsäure (bis 20 ccm) auf 40 ccm der Ammoniumacetat-Lösung gingen, wodurch das Volum der Lösung bis auf 60 ccm stieg. Die Volumänderung, die durch das Auflösen von festem Manganacetat in einer solchen Lösung erfolgt, kann ohne weiteres vernachlässigt werden, aber auch die Vergrösserung des Volums bis auf 60 ccm ist unwesentlich, um so mehr als das Volum nur zu Beginn der Fällung bekannt war, während des langen oft 10-stündigen Erhitzens aber sich fast bis auf die Hälfte vermindern konnte. Der Vollständigkeit wegen nenne ich hier alle Versuche, in denen das Volum zu Anfang über 50 ccm betrug, aber niemals 60 überstieg: 88-97, 113, 115, 116, 120, 122, 123, 125.

Ich wollte aber noch grössere Mengen abschwächenden neutralen Acetats anwenden, ohne das Volum stärker zu vergrössern; ich wählte Natriumacetat, das in fester Form gewogen und dann in die Lösung eingebracht werden konnte; auf diese Weise hatte ich ein zweites neutrales Acetat, dessen Wirkung auf Menge und Farbe des ausfallenden Mangansulfids ich in einigen Versuchen festzustellen suchte. Ferner machte ich auch einige Versuchsreihen, in denen die Menge des Manganacetats wechselte unter sonst gleichbleibenden Bedingungen.

Wie gesagt, wurden alle Niederschläge in Reagensgläschen ge-

sammelt, verkorkt und paraffiniert. Einzelne ganz wenige dieser Niederschläge wurden gewogen, so dass es möglich war die Menge des Sulfids in jedem einzelnen Röhrchen auf Grund dieser Wägungen und einem Vergleich der Volumina der Niederschläge nach Augenmass abzuschätzen, wenn auch nur sehr roh. In den folgenden Tabellen habe ich die Schätzung jedoch nicht in Gramm, sondern in Zehnteln der in jedem einzelnen Versuch angewandten Gesamtmenge des Mn angegeben; die ursprüngliche Schätzung war in Gramm ausgeführt worden.

In allen Tabellen bedeutet die einfache Bezeichnung "Farbe des Sulfids" die Farbe am Schluss der Fällung, falls nicht ausdrücklich anders vermerkt.

Tab. 1.

$n/10\text{-Mn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ - Lösung (0,0025 Mole in 50 ccm).

Versuchs-Nr.	Temperatur	Farbe des Sulfids	Ausgefallene Menge des angewandten Mn
44	30°	gelblich-rosa	ca 2 Zehntel
45	41°	"	"
46	50°	"	"
47	61°	"	"
48	69°	"	"
49	80°	"	"
50	90°	"	"

Man sieht, die Menge und Farbe des Sulfids ist bei neutralem  $n/10\text{-Mn}$ -acetat von der Temperatur des Fallens unabhängig. Zum Vergleich führe ich Moser und Behr an /12/, welche unter etwas anderen Bedingungen aus neutralem Manganacetat bis 70 % des Mangans auszufällen vermochten. Ihre Lösung war verdünnter: 0,1 g  $\text{Mn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  in 100 ccm, sie wandten aber  $\text{H}_2\text{S}$  unter Druck an, indem sie bei 0° bis Zimmertemperatur die Lösung mit  $\text{H}_2\text{S}$  sättigten und sodann im Druckkolben auf 100° 24 Stunden lang erhitzen.

Bei den Versuchen der folgenden Tabelle 2 ist dem neutralen Manganacetat ein wenig freie Essigsäure beigelegt, aber auch in dieser schwachsauren Lösung ist keine Abhängigkeit von der Fällungstemperatur zu beobachten, weder hinsichtlich der Menge noch der Farbe des Sulfids. Verglichen mit Tab. 1. jedoch ist die ausgefallene Menge etwas geringer und die Farbe hat eine sehr sichtbare Änderung erlitten.

Tab. 2.

Konzentrationen:  $\text{Mn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  - n/10, (0,0025 Mole in 50 ccm), Essigsäure - n/100 (0,0005 Mole in 50 ccm)

Versuchs-Nr.	Temperatur	Farbe des Sulfids	Ausgefallene Menge in Zehnteln des angewandten Mn
52	31°	hell-orange	ca. 1-2 Zehntel
53	42°	"	"
54	52°	"	"
55	62°	"	"
56	69°	"	"
57	81°	"	"

Tab. 3.

Konzentrationen: Mn-Acetat n/10 (0,0025 Mole in 50 ccm), Essigsäure n/50 (0,001 Mole in 50 ccm)

Vers.-Nr.	Temperatur	Farbe des Sulfids	Ausgefallene Menge in Zehnteln d. angew. Mn
58	32°	orange	ca. 1-2 Zehntel
59	40°	orange (dunkler)	"
60	51°	orange	"
61	62°	rot-orange	ca. 2 "
62	70°	"	"
63	81°	"	"
64	88°	"	ca. 1-2 Zehntel

Bei dieser Acidität macht sich der Einfluss der Temperatur bereits geltend: die ausgefallene Menge Sulfid ist bei 60-80° etwas grösser als bei 30-50° und auch 90°. Die Farbe des Sulfids ist bei steigender Temperatur (von 60° an) röter.

Tab. 4.

Konzentrationen: Mn-Acetat : n/10 (0,0025 Mole), Essigsäure: n/25 (0,002 Mole in 50 ccm)

Nr.	Temperatur	Farbe	Ausgefallene Menge in Zehnteln des angewandten Mn
65	32°	rosa	< 1 Zehntel (sehr wenig Nd)
66	40°	"	"
67	50°	bräunlich-grau	"
68	60°	bräunlich-orange	ca. 1-2 Zehntel
69	70°	braun	"
70	79°	rot	"
71	90°	"	"

Wiederum ist der Einfluss der Temperatur deutlich: erst von 60° aufwärts fällt eigentlich ein Niederschlag und erst von 80° an ist dieser Niederschlag rot.

Tab. 5.

Konzentrationen Mn-Acetat:  $n/10$  (0,0025 Mole), Essigsäure: 0,003 Mole ( $=n/17$ ) in 50 ccm.

Versuch Nr.	Temperatur	Farbe des Sulfids	Ausgefallene Menge in Zehnteln des angewandten Mn
73	30°	rosa	< 1 Zehntel (sehr wenig Nd)
74	40°	"	" "
75	50°	grau	" "
76	61°	"	" "
77	72°	grau-braun	" "
78	80°	orange	bis zu 1 Zehntel
79	90°	dunkel-orange	< 1 " (wenig Nd)

Die Temperatur-Abhängigkeit zeigt sich nun immer deutlicher: die Ausbeute ist ganz gering geworden, unter 80° fällt keine nennenswerte Menge aus, auch die rote Farbe des Sulfids wird nicht mehr erhalten; die Niederschläge sind bräunlich-orange.

Tab. 6.

Konzentrationen: Mn-Acetat 0,0025 Mole in 50 ccm ( $=n/10$ ), Essigsäure 0,004 Mole in 50 ccm ( $=n/12,5$ ).

Versuch Nr.	Temperatur des Fällens	Farbe des Sulfids	Ausgefallene Menge in Zehnteln des angew. Mn
80	60°	hellgrau	< 1 Zehntel (sehr wenig Nd)
81	71°	rot-orange	" " "
82	80°	dunkel-orange	fast 1 Zehntel
83	90°	orange	< 1 " (wenig Nd)

Wiederum ist die Ausbeute sehr gering bei dieser Essigsäure-Konzentration, das Maximum liegt bei 80°, wie in der vorigen Tabelle; bei 90° geht die Menge zurück, ganz wie in Tab 5. Die gesuchte rote Farbe liegt jedoch bei einer tieferen Temperatur (70°).

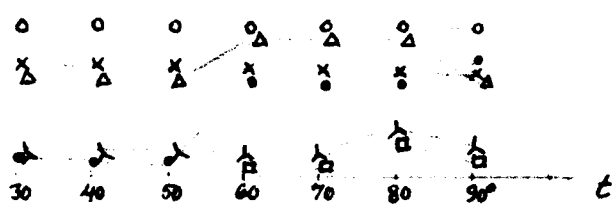
Zur besseren Übersicht gebe ich beifolgend eine kleine Kurventafel, die die ausgefallenen Mengen des Sulfids, den Tabellen 1-6 gemäss, veranschaulichen soll.

4 - Zehntel  
d. angew. Mn

3

2

1



○: E = 0  
×: E = 0,0005 Mole/50ccm  
△: E = 0,001  
•: E = 0,002  
λ: E = 0,003  
□: E = 0,004

Fig. 2. Abhängigkeit der ausgefallten Menge Mangan (ausgedrückt in Zehnteln der in jedem einzelnen Versuche angewandten Gesamtmenge Mn) von der Konzentration der zugesetzten Essigsäure und von der Temperatur, nach Tab. 1-6; die Konzentration des Manganacetats ist in allen Fällen n/10 (0,0025 Mole in 50 ccm) E = Essigsäure.

Der Vollständigkeit wegen gebe ich noch einige Beispiele der Wirkung der beiden vorwiegend untersuchten Temperaturen 60 und 80° auf Menge und Farbe des Sulfids. Man vergleiche immer nur die beiden (ein Paar bildenden) Versuche unter einander (d. enth. 3 Verss.)

Tab. 7.

Mole in 50 ccm Lösung Mn-Ac. NH <sub>4</sub> -Ac. Essigsäure	Versuch Nr.	Tempe- ratur	Farbe des Sulfids	Ausgefall- Mn-Menge
a) 0,0025 : 0,001 : 0,004	{ 84 85	60° 80	grau orange	< 1 Zehntel fast 1 "
b) 0,0025 : 0,005 : 0,004	{ 86 87	60° 80	grau dunkel- orange	< 1 " ca 1 "
c) 0,0025 : 0,005 : 0,0025	{ 129 118	59° 80	orange dunkel- orange	ca. 1 " " 1 "
d) 0,0025 : 0,02 : 0,004	{ 90 88 89	30° 59 82	orange rot "	ca. 1 " " 1 " " 2-3 "
e) 0,0025 : 0,02 : 0,006	{ 93 94	61° 80	rot braunrot	ca 2-3 " " 2-3 "
f) 0,0025 : 0,02 : 0,008	{ 95 96	61° 81	braunrot "	ca. 1 " " 1 "
g) 0,0025 : 0,02 : 0,01	{ 97 91	60° 82	grauschwarz dunkelgrau	< 1 " < 1 "

Auch hier wie in Tab. 4-6 sieht man die Temperatur gelegentlich eine Grenze der Fällbarkeit bilden, man sehe a und b: wo bei 60° praktisch nichts ausfällt, ist bei 80° eine deutliche Fällung zu sehen, natürlich unter sonst gleichen Bedingungen. Bei den übrigen Versuchen c-g läuft die Grenze der Fällbarkeit nicht zwischen 60 und 80° hindurch. Bezüglich der Farbe lässt sich wiederum sagen, dass,

wenn überhaupt etwas Nennenswertes ausfällt, die Farbe schon bei 60° orange und rot ist, oft allerdings in brauner Tönung.

Wenn man sich also die Frage vorlegt: "Bei welcher Temperatur und nahe gleicher  $H_2S$ -Einleitungsdauer fällt mehr Sulfid aus, und zwar wievielmals mehr?", so geben obige Tabellen 1-6 (nebst Fig. 2) und 7 a,b,d einigermaßen darüber Auskunft. Der Einfluss der Temperatur auf die Menge des Niederschlags ist für eine bestimmte Mangan-Konzentration mit wachsenden zugesetzten Essigsäuremengen eingehender untersucht worden; für einen Zusatz von Ammoniumacetat (zwecks Abschwächung der Essigsäure) ist der Einfluss der Temperatur nur in einigen Stichproben behandelt worden (Tab. 7).

Um jetzt die Wirkung der wechselnden Acidität auf die Menge und Farbe des Sulfids bei sonst gleichen Bedingungen (Konz., Temp.) zu zeigen, stelle ich wiederum die hierher gehörenden Versuche in Tabellen zusammen.

Tab. 8.

Konz. des Mn-Acetats: 0,0025 Mole in 50 ccm. Temperatur aller Versuche 30-32°.

Versuchs-Nr.	Mole Essigsäure in 50 ccm Lsg.	Farbe des Sulfids	Ausgefallene Menge in Zehnteln d. angew. Mn
44	0	gelblich-rosa	ca. 2 Zehntel
52	0,0005	hellorange	" 1-2 "
58	0,001	orange	" 1 "
65	0,002	rosa	< 1 Zehntel (sehr wenig Nd)
73	0,003	"	< 1 " (Nd)

Man sieht, bei 30° liegt die Grenze der prakt. Fällbarkeit des Mangans zwischen 0,001 und 0,002 Molen Essigsäure in 50 ccm Lösung bei einer n/10-Konzentration der Manganlösung. Die orange Färbung des Niederschlags liegt gerade vor dieser Grenze, bei 0,001 Molen Essigsäure.

Tab. 9.

Mn-Acetat-Konz: 0,0025 Mole in 50 ccm. Temperatur 40-42°.

Nr.	Mole Essigs./50 ccm	Farbe	Ausgefallene Mn-Menge
45	0	gelblich-rosa	ca. 2 Zehntel
53	0,0005	hellorange	" 1-2 "
59	0,001	orange	" 1 "
66	0,002	rosa	< 1 " (sehr wenig Nd)
74	0,003	"	< 1 " (Nd)

Das über Tab. 8 gesagte gilt auch hier. Die Mengen wie auch die Farben sind in beiden Fällen (30 u. 40°) gleich.

Tab. 10.

Mn-Acetat 0,0025 Mole in 50 ccm. Temperatur 50-52°.

Versuch Nr.	Mole Essigsäure in 50 ccm Lsg.	Farbe des Sulfids	Ausgefallene Menge in Zehnteln d. angew. Mn
46	0	gelblich-rosa	ca. 2 Zehntel
54	0,0005	hellorange	" 1-2 "
60	0,001	orange	" 1 "
67	0,002	bräunlich-grau	< 1 " (sehr wenig Nd)
75	0,003	grau	< 1 " Nd)

Auch hier ist das Bild das gleiche. Kleine Änderungen in der Farbe sind belanglos. Nr. 67 zeigt immerhin durch seine Färbung das beginnende Auftreten eines Niederschlags an bei 0,002 Molen Essigsäure und 50°.

Tab. 11.

Mn-Acetat 0,0025 Mole in 50 ccm. Temp. 60-62°.

Versuch Nr.	Mole Essigsäure in 50 ccm Lsg.	Farbe des Sulfids	Ausgefallene Menge in Zehnteln d. angew. Mn
47	0	gelblich-rosa	ca. 2 Zehntel
55	0,0005	hellorange	" 1-2 "
61	0,001	rot-orange	" 2 "
68	0,002	braun-orange	" 1 "
76	0,003	grau	< 1 " (sehr wenig Nd)
80	0,004	hellgrau	< 1 " Nd)

Also, bei 60° gibt eine n/10-Manganacetat-Lösung, beim Zusatz von 0,002 Molen Essigsäure je 50 ccm Lösung, noch reichlichen Niederschlag. Die rote Farbe des Sulfids und zugleich eine bessere Ausbeute liegen bei geringerem Essigsäurezusatz.

Tab. 12.

Mn-Acetat 0,0025 Mole in 50 ccm. Temp. 69-72°.

Versuch Nr.	Mole Essigsäure in 50 ccm Lsg.	Farbe des Sulfids	Ausgefallene Menge in Zehnteln d. angew. Mn
48	0	gelblich-rosa	ca. 2 Zehntel
56	0,0005	hellorange	" 1-2 "
62	0,001	rot-orange	" 2 "
69	0,002	braun	" 1 "
77	0,003	graubraun	< 1 " (sehr wenig Nd)
81	0,004	rot-orange	< 1 " Nd)

Auch hier ist das Bild der ausgefallenen Menge dasselbe wie bei 60°

Tab. 13.

Mn-Acetat 0,0025 Mole in 50 ccm. Temp. 79-81°.

Versuch Nr.	Mole Essigsäure in 50 ccm Lsg.	Farbe des Sulfids	Ausgefallene Menge in Zehnteln d. angew. Mn
49	0	gelblich-rosa	ca. 2 Zehntel
57	0,0005	hellorange	" 1-2 "
63	0,001	rot-orange	" 2 "
72	0,0015	braunrot	" 1 "
70	0,002	rot	" 1 "
78	0,003	orange	fast 1 "
82	0,004	dunkel-orange	" 1 "

Man sieht, bei 80° mindert sich die Schärfe einer Grenze der Fällbarkeit des Mangans bei höheren Essigsäure-Konzentrationen.

Tab. 14.

Mn-Acetat 0,0025 Mole in 50 ccm. Temp 88-90°.

Versuch Nr.	Mole Essigsäure in 50 ccm Lsg.	Farbe des Sulfids	Ausgefallene Menge in Zehnteln d. angew. Mn
50	0	gelblich-rosa	ca. 2 Zehntel
64	0,001	rot-orange	" 1 "
71	0,002	rot	" 1-2 "
79	0,003	dunkel-orange	< 1 " (wenig)
83	0,004	orange	< 1 " (Nd)

Das Bild ist etwa dasselbe wie bei 80°: 0,002 Mole Essigsäure in 50 ccm Lösung hindern nicht eine genügende Ausbeute und die rote Farbe.

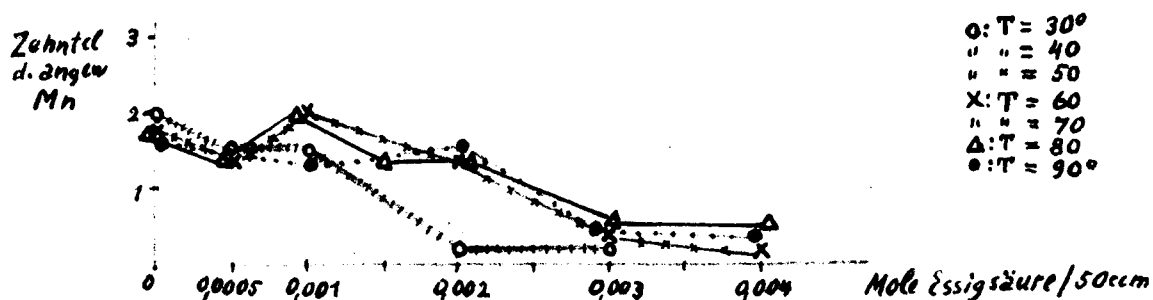


Fig. 3. Abhängigkeit der ausgefällten Menge Mangan (ausgedrückt in Zehnteln der in jedem einzelnen Versuche angewandten Gesamtmenge Mn) von der Temperatur und von der Konzentration der zugesetzten Essigsäure, nach Tab. 8-14; die Konzentration des Manganacetats ist in allen Fällen n/10 (0,0025 Mole in 50 ccm Lösung) T = Temperatur.



Ich bringe jetzt eine Versuchsreihe bei höherer Mangankonzentration.

Tab. 15.

Mn-Acetat 0,01 Mole in 50 ccm Lösung. Temperatur 79-81°.

Versuch Nr.	Mole Essigsäure in 50 ccm Lsg.	Farbe des Sulfids	Ausgefallene Menge in Zehnteln d. angew. Mn
99	0,002	orange	ca. 6-7 Zehntel
102	0,005	"	" 2 "
103	0,0075	hellorange	" 4-5 "
105	0,01	rotbraun	bis zu 1 "
106	0,0125	braunrot	fast 1 "

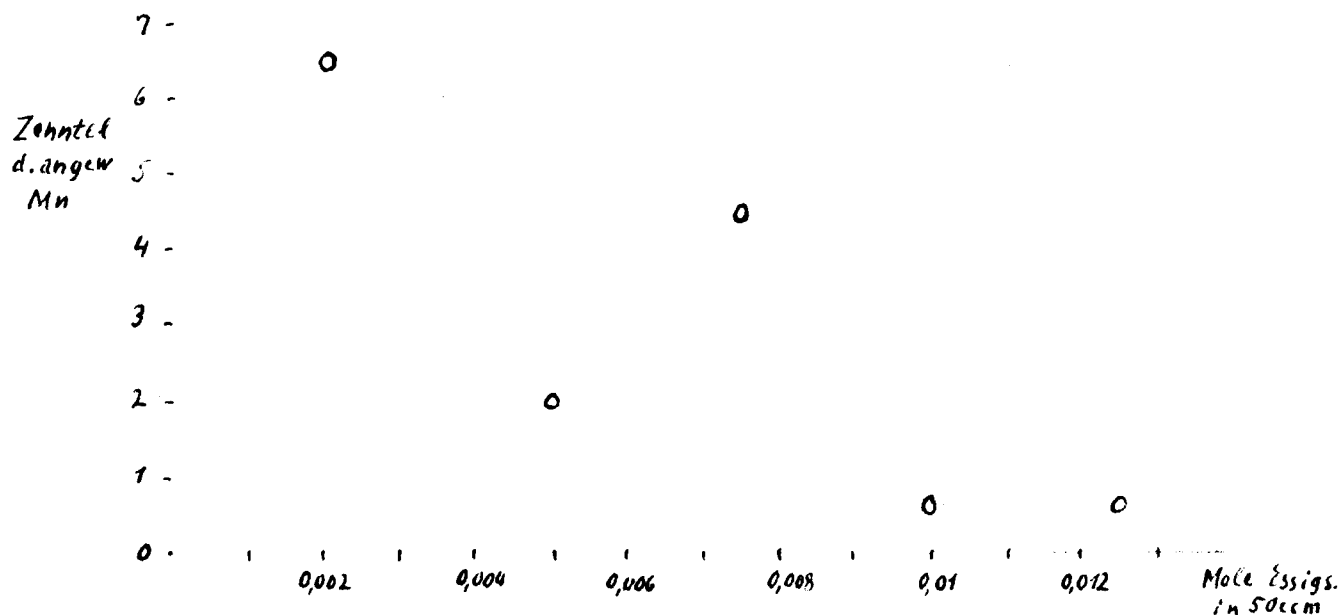


Fig. 4. Nach Tab. 15 ausgefallene Mangannmenge bei höherer Mangan-Konzentration in Abhängigkeit vom Essigsäurezusatz bei 80°.

Aus der Tabelle ist ersichtlich, dass bei höherer Manganacetat-Konzentration und 80° der Zusatz freier Essigsäure sehr viel weniger wirksam ist als bei geringerer Konzentration, so dass Regelmässigkeiten nicht sogleich wahrgenommen werden können. Das ist insofern natürlich, als bei höherer Mangankonzentration die Abschwächung der zugesetzten Essigsäure durch das konzentriertere Acetat-Ion (des Mn-Acetats) wirksamer wird. Die Wirkung der Acidität in Gegenwart abschwächenden Ammoniumacetats zeigen die beiden folgenden Tabellen.

Tab. 16.

Mn-Acetat wiederum 0,0025 Mole, NH<sub>4</sub>-Acetat 0,02 Mole in 50 ccm Temperatur 79-82°.

Nr.	Mole Essigs./50 ccm	Farbe	Ausgefallene Mn-Menge
117	0,0025	grellorange	ca. 5 Zehntel
89	0,004	rot	" 2-3 "
94	0,006	braunrot	" 2-3 "
96	0,008	"	" 1 "
91	0,01	grauschwarz	< 1 " (sehr wenig Nd)

Hier zeigt sich die Grenze der Fällbarkeit wieder deutlich, in diesem Falle bei 0,01 Molen Essigsäure in 50 ccm

Tab. 17.

Mn-Acetat 0,0025 Mole, NH<sub>4</sub>-Acetat 0,02 Mole in 50 ccm, Temperatur 59-61°.

Versuch Nr.	Mole Essigsäure in 50 ccm Lsg.	Farbe des Sulfids	Ausgefallene Menge in Zehnteln d. angew. Mn
88	0,004	rot	ca. 1 Zehntel
93	0,006	"	" 2-3 "
95	0,008	braunrot	" 1 "
97	0,01	grau	< 1 "

Hier tritt wiederum die Grenze der Fällbarkeit (bei 0,01 Molen Essigsäure in 50 ccm) scharf hervor.

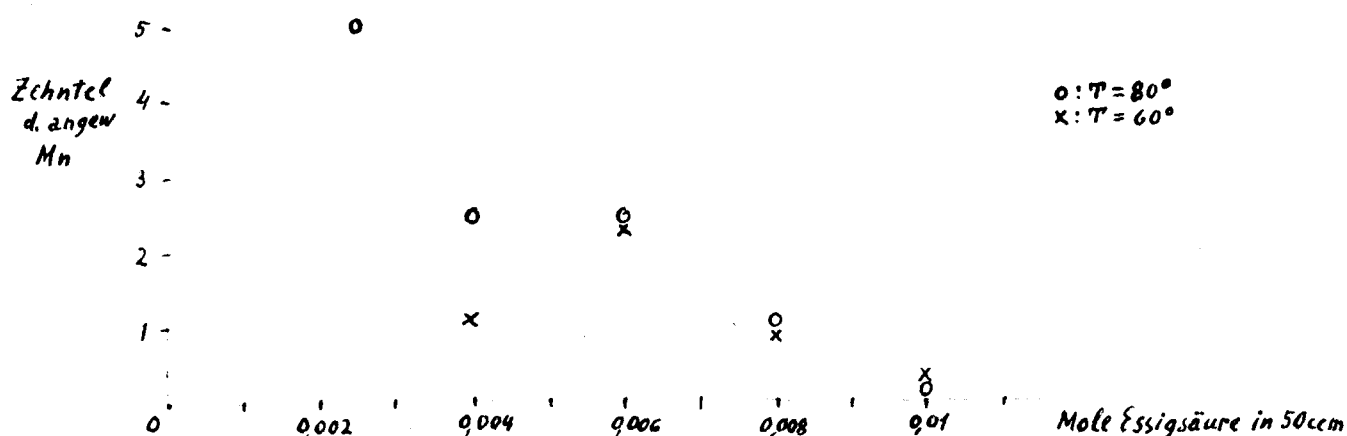


Fig. 5. Nach Tab. 16 und 17 ausgefallene Menge Mn in Abhängigkeit vom Essigsäurezusatz

Zum Schluss noch eine Sammeltable für kleine Versuchsreihen (zu 2-3 Versuchen):

Tab. 18.

Mole in 50 ccm Lsg. Temperatur	Vers. Nr.	Mole Essigsäure	Farbe des Sulfids	Ausgefall. Mn-Menge
a) 0,005 Mn-Ac., 80°	98	0,002	orange-braun	ca 5 Zehnt.
	100	0,005	orange-rot	" 1 "
	104	0,0075	grau u. braun	< 1 "
b) 0,0025 Mn-Ac. + 0,005 NH <sub>4</sub> -Ac., 60°	129	0,0025	orange	ca 1 Zehnt.
	86	0,004	grau	< 1 "
c) 0,0025 Mn-Ac. + 0,005 NH <sub>4</sub> -Ac., 80°	118	0,0025	dunkelorange	ca 1 Zehnt.
	130	0,00325	orange	" 1 "
	87	0,004	dunkelorange	" 1 "
d) 0,0025 Mn-Ac. + 0,125 Na-Acetat, bei 80°	120	0,0125	orange	ca 2-3 Zehnt
	121	0,015	orange-braun	" 2-3 "
	122	0,02	dunkelbraun	< 1 "

Ausser bei c), tritt auch hier die Grenze der Fällbarkeit bei höherer Essigsäure-Konzentration recht scharf hervor.

Über die Wirkung der Acidität auf die Farbe der Niederschläge habe ich bei den einzelnen Tabellen kaum etwas gesagt. Die Wirkung der Acidität auf die Farbe ist nicht so deutlich wie etwa jene auf die Menge des Niederschlags. Aber es lässt sich im allgemeinen bei Betrachtung aller Tabellen 8-18 doch auch hier etwas feststellen. Mit steigendem Essigsäurezusatz erscheint die Farbe des fertigen Niederschlags in folgenden Schattierungen: gelblich-rosa ... hellorange ... orange ... orangerot ... rot ... braunrot ... braun. Die folgenden Stufen graubraun und grau schliesse ich aus, sie erscheinen bei zu geringer Ausbeute an Niederschlag. Fischer /3/ erhält als Schlussfarbe bei seinen Kornvergrösserungsversuchen dunkelrot, dem muss ich beistimmen, insofern die Farbe der braunen Niederschläge unter dem Mikroskop rot ist, makroskopisch jedoch ergab sich bei meinen Versuchen, dass anstelle tiefrot gefärbter Niederschläge bei weiterer Erhöhung der Essigsäure-Konzentration - braune entstehen. Der braune Ton ist an sich noch keineswegs ein Zeichen begonnener Oxydation, viele braune Niederschläge waren unter dem Mikroskop durchsichtig.

Dass die Wirkung der Acidität auf die Farbe der Niederschläge nicht so durchsichtig ist, rührt daher, dass auch die Dauer und Art des  $H_2S$ -Einleitens etwas Einfluss auf die Farbe hat.

Über die Grenze der Fällbarkeit des Sulfids mit  $H_2S$  bei steigender Temperatur und wachsendem Essigsäure-Zusatz geben die Tabellen nebst Figuren die übersichtlichste Auskunft. Ruff und Hirsch /17/ geben an, dass schon eine n/2000-Essigsäure die Fällung des Mangans mit  $H_2S$  verhindert. Bei meinen Versuchen erreichte die "freie" Essigsäure eine n/3-Konzentration (121, Tab. 18 d), dennoch fiel eine gute Menge aus; hier ist aber ein Vergleich nicht möglich wegen der grossen Menge <sup>des</sup> zur Abschwächung der Essigsäure zugesetzten Acetats. Fischer /3/ findet, dass <sup>das</sup> Mangansulfid sehr beständige übersättigte Lösungen bildet, beim  $H_2S$ -Einleiten daher sehr langsam ausfällt, so langsam, dass Fischer es meist vorzieht durch einige Tropfen verdünnten Ammoniaks die Fällung zu beschleunigen. Die beobachtete Langsamkeit des Ausfallens dürfte auch mit der Bemerkung von Ruff und Hirsch /17/ im Einklang sein, dass die übliche Trennung von Mn und Zn in der Analyse durch Einleiten von  $H_2S$  in

schwachessigsäure Lösungen stets zu manganfreiem Niederschlägen führe; denn das Einleiten wird ja nicht stundenlang fortgesetzt.

Die Untersuchung der Wirkung der Temperatur und Acidität auf die Farbe der Niederschläge war die Hauptaufgabe dieser Versuche. Daneben ergaben sich von selbst noch einige weitere Zusammenhänge, die hier auch in Tabellen zu bringen sind. Zunächst die Wirkung der wechselnden Menge des zugesetzten neutralen Ammonium- (oder Natrium-) Acetats unter sonst gleichen Bedingungen.

Tab. 19.

Mn-Acetat 0,0025 Mole, Essigsäure 0,004 Mole in 50 ccm Lösung, Temperatur 59-60°.

Versuch Nr.	Mole $\text{NH}_4$ -Acetat in 50 ccm Lsg.	Farbe des Sulfids	Ausgefallene Menge in Zehnteln d. angew. Mn
80	0	hellgrau	< 1 Zehntel
84	0,001	grau	< 1 " (sehr wenig Nd)
86	0,005	"	< 1 "
88	0,02	rot	ca. 1 "

Tab. 20.

Dieselben Konzentrationen des Mn-Acetats und der Essigsäure, Temperatur 80-82°.

Versuch Nr.	Mole $\text{NH}_4$ -Acetat in 50 ccm Lsg.	Farbe des Sulfids	Ausgefallene Menge in Zehnteln d. angew. Mn
82	0	dunkel-orange	fast 1 Zehntel
85	0,001	orange	" 1 "
87	0,005	dunkel-orange	ca 1 "
89	0,02	rot	" 2-3 "

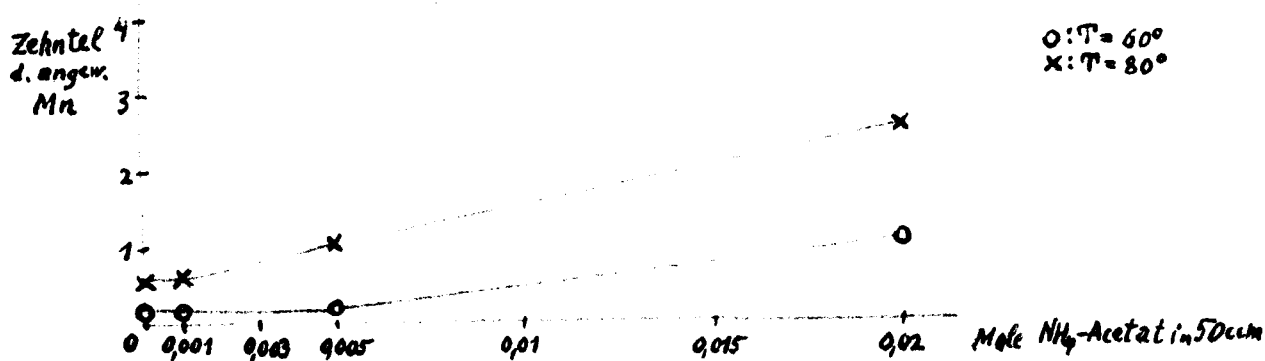


Fig. 6. Nach Tab. 19 und 20 ausgefallene Manganmenge in Abhängigkeit vom Zusatz neutralen  $\text{NH}_4$ -Acetats.

Tab. 21.

0,0025 Mole Mn-Acetat in 50 ccm. Temperatur 79-80°.

	Nr.	Mole in 50 ccm NH <sub>4</sub> -Ac. Na-Ac.	Farbe des Sulfids	Ausgefall. Mn-Menge
a) 0,0025 Mole Essigs. in 50 ccm	{ 118 117	{ 0,005 0,02	{ dunkelorange grellorange	{ ca 1 Zehnt. " 5 "
b) 0,0125 Mole Essigs. in 50 ccm	{ 119 120	{ - 0,125	{ braunrot orange	{ fast 1 Z. ca 2-3 "

Man sieht (Tab. 19-21), wie wachsende Mengen neutralen Acetats, im Gegensatz zu wachsenden Mengen Essigsäure, die Menge des ausgefallenen Niederschlags vergrössern und eine hellere oder grellere Färbung des Sulfids bewirken.

Ich zeige nun die Wirkung wechselnder Konzentration des Manganacetats unter sonst gleichen Bedingungen.

Tab. 22.

Temperatur 79-82°.

Mole in 50 ccm:	Nr.	Mole Mn-Ac. in 50 ccm	Farbe des Sulfids	Ausgefallene Mn-Menge
a) Essigsäure 0,002:	{ 70 98 99	{ 0,0025 0,005 0,01	{ rot orange gelb-orange	{ ca. 1 Zehntel " 5 " " 6-7 "
b) Essigsäure 0,01 + NH <sub>4</sub> -Acetat 0,02	{ 91 108	{ 0,0025 0,01	{ grauschwarz grell-orange	{ < 1 Zehntel ca. 4 "

Grössere Mangan-Konzentration wirkt ähnlich wie grössere Ammoniumacetat-Menge, die Menge des Niederschlags steigt anfangs rascher als die Konzentration des Mangans in Lösung.

Es wurde noch eine Versuchsreihe unternommen, um die Wirkung gleichzeitiger paralleler Steigerung der Konzentrationen des Manganacetats und der Essigsäure zu zeigen, und zwar so, dass das Verhältnis Mole Mn-Acetat / Mole Essigsäure dasselbe blieb, sowie auch die übrigen Bedingungen.

Tab. 23.

0,02 Mole NH<sub>4</sub>-Acetat in 50 ccm Lösung. Temperatur 79-82°.

Versuch Nr.	Mole Mn-Acetat und Essigsäure/50 ccm	Farbe des Sulfids	Ausgefallene Mn- Menge
117	je 0,0025	grell-orange	ca. 5 Zehntel
107	" 0,005	orange-rot	" 5 "
108	" 0,01	grell-orange	" 4 "
115	" 0,015	orange	" 1-2 "
116	" 0,02	"	" 1 "

Die Ausbeute in Zehnteln fällt deutlich bei steigender Konzentration (Fig. 7). Die absolute Menge ausgefallenen Mangans war fast dieselbe, die grösste war bei (108). Die Farbe aller Niederschläge wechselte kaum.

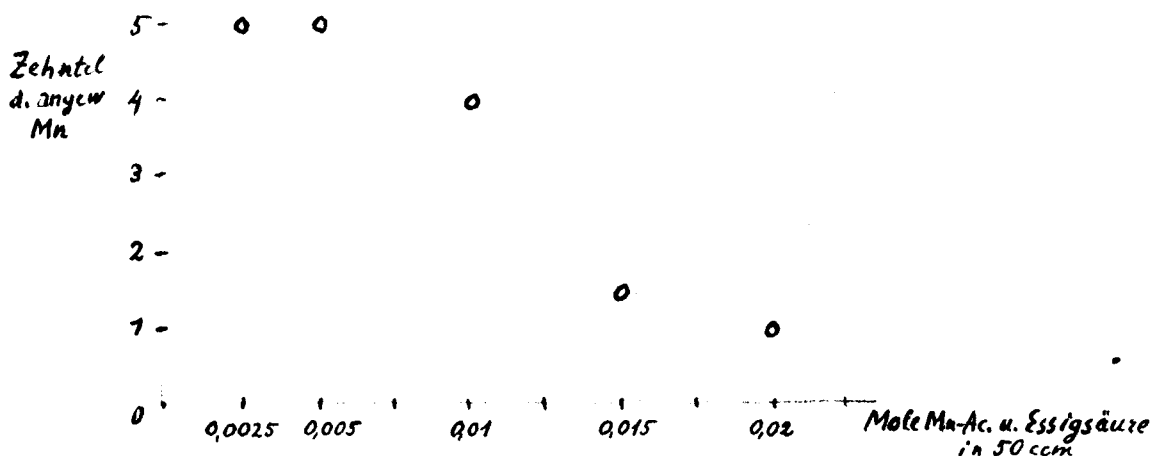


Fig. 7. Ausgefallene Menge Mn bei paralleler Steigerung der Mn-Acetat- und Essigsäure-Konzentration gemäss Tab. 23. 80°.

Zur Ergänzung noch 3 Versuchspaare:

Tab. 24.

	Nr.	Mole Mn-Ac./Molen Essigs.in 50 ccm	Farbe des Sulfids	Ausgefall. Mn-Menge
a) Temp. 80°, kein NH <sub>4</sub> -Acetat	{ 63 98	{ 0,0025 / 0,001 0,005 / 0,002	rot-orange orange-braun	ca. 2 Zehnt " 5 "
b) Temp. 80°, kein NH <sub>4</sub> -Acetat	{ 57 99	{ 0,0025 / 0,0005 0,01 / 0,002	orange "	ca 1-2 Z. " 6-7 "
c) Temp. 70°, 0,05 Mole Na-Acetat	{ 124 128	{ 0,00125 / 0,005 0,0025 / 0,01	hellorange orange	ca 3-4 Z. " 2 "

Hier ist ein Anwachsen der Ausbeute zu beobachten bei steigender Konzentration, allerdings bildet c eine Ausnahme.

Da die Erhöhung der Konzentration des NH<sub>4</sub>-Acetats und Mn-Acetats eine gleiche Wirkung ausüben, so ist es natürlich, dass sich unter den Versuchen keine Reihen finden lassen, in denen beides wächst, bei gleichbleibendem Verhältnis zueinander. Wohl aber sind einige Versuchspaare zusammenstellbar, in denen das Verhältnis Mole Ammoniumacetat / Mole Essigsäure gleich bleibt. Es sind dies folgende:

Tab. 25.

Das Verhältnis Mole Ammoniumacetat / Mole Essigsäure bleibt in jedem Paare gleich.

	Nr.	Mole $\text{NH}_4\text{-Ac.}$ / Molen Essigs. / 50ccm	Farbe des Sulfids	Ausgefall. Mn-Menge
a) Temp. 60°, 0,0025 Mole Mn-Ac. / 50 ccm	{ 129 97	{ 0,005 / 0,0025 0,02 / 0,01	{ orange grau	{ ca. 1 Zehnt < 1 "
b) Temp. 80°, 0,0025 Mole Mn-Ac. / 50 ccm	{ 118 91	{ 0,005 / 0,0025 0,02 / 0,01	{ dunkelorange grauschwarz	{ ca 1 Z. < 1 "
c) Temp. 80°, 0,0025 Mole Mn-Ac. / 50 ccm	{ 117 121	{ 0,02 / 0,0025 Na-Ac. 0,125 / 0,015	{ grellorange orangebraun	{ ca 5 Z. " 2-3 Z

Man sieht, bei gleichbleibendem Verhältnis: Mole Ammoniumacetat / Mole Essigsäure fällt in den konzentrierteren Lösungen weniger Sulfid aus, die lösende Wirkung der Essigsäure ist bei parallel steigender Konzentration beider Stoffe die überwiegende. Die Abweichung vom streng konstantbleibenden Verhältnis: Mole Ammoniumacetat / Mole Essigsäure im Beispiel c ist unbedeutend; wesentlich ist jedoch ein anderer Unterschied: Ammoniumacetat bei 117 und Natriumacetat bei (121). Augenscheinlich ist Natriumacetat eher imstande die Wirkung der Essigsäure (Verhinderung der Fällung) aufzuheben, bei paralleler Konzentrations-Erhöhung beider Zusätze, aber, wie man sieht, nicht völlig.

Es liegt die Frage nahe: in welchem molaren Verhältnis müssen Manganacetat, Ammoniumacetat und Essigsäure gehalten werden, damit die Ausbeute an ausgefallenem Sulfid ungefähr dieselbe bleibt. Hierauf geben die Versuche nur sehr unvollkommen Antwort, aber eine Andeutung kann gegeben werden.

Tab. 26.

	Nr.	Verhältnis Mole / 50ccm Mn-Ac. / $\text{NH}_4\text{-Ac.}$ / Essigs.	Dasselbe abgerund.	Farbe	Ausgef. Mn
a) 80°, 0,0025 Mole Mn-Ac	{ 118 133 96	{ 0,0025 / 0,005 / 0,0025 0,0025 / 0,0125 / 0,00375 0,0025 / 0,02 / 0,008	{ 1:2:1 1:5:1½ 1:8:3	{ dunkelor. orange braunrot	{ ca 1 Z. " 1 " " 1 "
b) 80°, 0,0025 Mole Mn-Ac	{ 87 96	{ 0,0025 / 0,005 / 0,004 0,0025 / 0,02 / 0,008	{ 1:2:1½ 1:8:3	{ dunkelor. braunrot	{ ca 1 Z. " 1 "

Hieraus ist nur ganz allgemein zu ersehen, dass, zur Abschwächung einer erhöhten Essigsäuremenge, das neutrale Acetat in einer noch grösseren Menge zugesetzt werden muss, um die lösende Wirkung der Essigsäure auf die ausfallende Menge wieder auszugleichen.

Am überzeugendsten sind hierbei die Tabellenbeispiele 87 und 96, wo die Art und Dauer des  $H_2S$ -Einleitens unter einander gleich waren: die Menge Ammoniumacetat ist die 4-fache (96) um die Wirkung der (gegenüber 87) doppelten Menge Essigsäure auszugleichen. Im Beispiel a sind die Verhältnisse so ziemlich dieselben, trotz der verschiedenen Einleitungsdauer des  $H_2S$  (bei 118: 4 St., bei 96 : 8 St.).

Ich bringe noch zum Schluss ein wichtiges Beispiel zweier Versuche, bei denen die Konzentration aller gelösten Stoffe parallel stieg, (Temp. 80°).

Tab. 27.

Nr.	Mole in 50 ccm Lösung Mn-Ac./NH <sub>4</sub> -Ac./Essigs.	Dasselbe abgerundet	Farbe des Sulfids	Ausgef. Mn
118	0,0025/0,005/0,0025	1:2:1	dunkelorange	ca 1 Z.
108	0,01 /0,02 /0,01	1:2:1	grellorange	" 4 "

Von 118 zu 108 steigt die Konzentration aller gelösten Stoffe im Verhältnis 1:4, es bleibt aber das Verhältnis der gelösten Stoffe unter einander gleich. Aus der konzentrierteren Lösung hat der Schwefelwasserstoff auch mehr Mn gefällt, die Ausbeute ist grösser.

Ich komme nun zu der Frage der Wiederholbarkeit der Versuche, welche ein Kennzeichen ihrer Zuverlässigkeit ist. Ich gebe 3 Versuchspaare mit ausführlichen Angaben der kleinen Unterschiede unter ihnen im Unwesentlichen, bei völliger Gleichheit des Wesentlichen.

Tab. 28.

Mole	Nr.	Tem- per.	H <sub>2</sub> S-Einleiten Art Dauer	Dauer	Farbe des Sulfids	Ausgef im Krust	ob b/Auf. wird	wie rasch absitz
a) 0,0025 Mn-Ac. 0,02 NH <sub>4</sub> -Ac. 0,01 Essigs. in 60 ccm	91	82°	15'durchbrau- sen, dann lang- sam	6 <sup>h</sup> 30'	orange (H <sub>2</sub> S Röhrch) fast schw. (Boden)	<1 Z.	nein	30-120"
	92	79°	10'durchbrau- sen, dann lang- samer	10 <sup>h</sup> 4'	orange (Röhrch) f.schwarz (Boden)	<1 Z.	ja	30-90"
b) 0,005 Mn-Ac. 0,002 Essigs. in 50 ccm	98	79°	15'durchbraus. dann langsamer	2 <sup>h</sup> 49'	bräunlich orange	ca 5 Z	ca 1/10	10-45"
	98a	80°	11'durchbraus. dann langsam	1 <sup>h</sup> 35'	dieselbe etw.dunkl.	" 5 "	ca 1/5 Krust	7-20"
c) 0,01 Mn-Ac. 0,002 Essigs. in 50 ccm	99	79°	ca.15'durchbr. dann langsam	2 <sup>h</sup> 56'	orange	ca 6-7 Zehnt.	bis 1/2 Kr	15-30"
	99a	80°	10'durchbraus. dann langsamer	3 <sup>h</sup> 23'	or.(etw. dunkler u.greller als 99)	ca 6-7 Zehnt.	bis 1/3 Kr	10-30"



Man sieht bei jedem Paare, dass die Wiederholung eines Versuches im Wesentlichen durchaus dasselbe Ergebnis hat, also die Versuche wohl im Allgemeinen als durchaus zuverlässig und wiederholbar angesehen werden können. Weder die Menge noch die Farbe zeigt starke Unterschiede, dabei sind die Herstellungsbedingungen nicht einmal völlig dieselben. Z.B. ersieht man aus der Tabelle, dass die Dauer des  $H_2S$ -Einleitens scheinbar keine Rolle spielt, die ausfallende Menge nicht beeinflusst. Diese Ansicht lässt sich durch eine andere Versuchsreihe veranschaulichen.

Tab. 29.

Die Versuche 44-49 (s.Tab.1) wurden wiederholt: (44a-49a).

Nr.	Dauer des $H_2S$ -Einleitens	Ausgef. Mn	Nr.	Dauer d. $H_2S$ -Einleitens	Ausgef. Mn-Menge
44	14 <sup>h</sup>	ca. 2 Zehntel	44a	1 <sup>h</sup>	ca. 2 Zehntel
45	7 <sup>h</sup>	ca 2 Zehntel	45a	1 <sup>h</sup>	"
46	10 <sup>h</sup>	"	46a	1 <sup>h</sup>	"
47	9 <sup>h</sup> 30'	"	47a	1 <sup>h</sup>	"
48	10 <sup>h</sup> 15'	"	48b	1 <sup>h</sup> 47'	"
49	8 <sup>h</sup> 40'	"	49a	1 <sup>h</sup>	"

Bei den Fällungen beider Reihen konnte man schon nach etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde  $H_2S$ -Einleitens (bei höherer Temp. etwas rascher, bei niedrigerer - langsamer) keine weitere Ausscheidung eines Niederschlages mehr beobachten. Auch zeigten die Reagensgläschen, in welchen die Niederschläge 44-49 gesammelt worden waren, durchaus kein grösseres Volum der Niederschläge als jenes der gesammelten Niederschläge 44a-49a, trotzdem die  $H_2S$ -Einleitungsdauer etwa das 10-fache betrug. Somit war die Fällung nach 1 St.  $H_2S$ -Durchleitens praktisch beendet. In der Mehrzahl der Versuche 44-135 gelang es mir so lange  $H_2S$  einzuleiten, bis ich kein weiteres Ausscheiden eines Niederschlages mehr beobachten konnte. In der Minderzahl gelang mir das nicht, der Niederschlag fing erst sehr spät an sich zu bilden, seine Menge wuchs ganz langsam und blieb sehr gering im Laufe der ganzen (maximal etwa 10 St. betragenden) Einleitungsdauer. Zu diesen Niederschlägen gehören auch (91, 92), Tab. 28: es waren schätzungsweise bloß wenige Milligramme ausgefallen, bei 92 etwas mehr als bei 91, entsprechend der längeren  $H_2S$ -Einleitungsdauer. Die Niederschläge waren aus stark angesäuerten Lösungen erhalten. Wo jedoch, wie in

der Mehrzahl der Fälle die Acidität nicht sehr gross war und grössere Niederschlagsmengen entstanden, da fielen diese Mengen ziemlich rasch aus und anscheinend ohne späteres Zunehmen; und in solchen Fällen war die Dauer des  $H_2S$ -Einleitens scheinbar ohne Wirkung auf die insgesamt ausgefallene Menge, falls ich darauf achtete, dass nicht früher das Durchleiten abgebrochen wurde, als bis kein weiteres Ausscheiden zu beobachten war. Ich habe die Einleitungsdauer des  $H_2S$  für alle Versuche (44-135) vermerkt, gebe jedoch hier diese Einzelheiten nicht in den Tabellen wieder; wollte man sie eintragen, so könnte man mit derselben Berechtigung noch manche andere Eintragungen wiedergeben, die sich in den Arbeitsaufzeichnungen finden, das würde die Tabellen sehr überladen. Um jedoch zu zeigen, wie wenig Einfluss die  $H_2S$ -Einleitungsdauer auf die Menge des Niederschlags hatte (falls nicht zu früh abgebrochen wurde, wie eben erwähnt), gebe ich einige Beispiele aus den Versuchen der Tabellen 3-7. Tab. 3: die grösste Manganmenge war in (61-63) ausgefallen, wobei gerade diese Versuche die geringste Einleitungsdauer hatten, verglichen mit den anderen Versuchen dieser Tabelle. Tab. 4: die bei weitem grösste (etwa 3-fache) Einleitungsdauer kam bei (65,66) zur Anwendung, auf die Menge Niederschlag war das ohne Einfluss. Tab. 7d stellt einen ähnlichen Fall dar: die grösste Menge Sulfid war bei 80° in weniger als 3 St. gefällt worden, während die geringeren Mengen (bei 30 und 60°) eine über 6-stündige Einleitung erforderten. Ich unterlasse es weitere Beispiele mit genauen Zahlen aus dem sehr umfangreichen Material dafür zu geben, wie wenig Einfluss die Einleitungsdauer auf die Menge Niederschlag in den meisten Fällen hatte.

Fragt man nun nach der Beeinflussung der Farbentönung der Niederschläge durch die Fällungsdauer, so ist darauf zu antworten, dass nach meinen Versuchen eine deutlich wahrnehmbare Beeinflussung nur bei niedrigen Temperaturen auftrat. Die Niederschläge 44-47 (Tab. 29 links) bei 30-60° gefällt, waren sämtlich dunkler als jene rechts (44a-47a), also hatte die lange Einleitungszeit sie dunkler gemacht. Bei höherer Temperatur jedoch bewirkt <sup>eine</sup> längere Einleitungsdauer keine dunklere Färbung des Niederschlags: (49) und (49a) sind gleich dunkel (Temp. 80°); das ist leicht so vorstellbar, dass das Farbgleichgewicht sich bei höherer Temperatur rascher einstellt. Auch

bei den Versuchspaaren (98,98a),(99,99a), Tab. 28 ist keine Abhängigkeit der Farbe des Niederschlags von der Fällungsdauer festzustellen.

Über die Farbe der Niederschläge bei Beginn des Ausfallens ist zu sagen: Eine Abhängigkeit der Farbe dieser zuerst auftretenden Trübung von der Geschwindigkeit oder der Dauer des  $H_2S$ -Einleitens zeigen meine Versuche nicht. Wohl aber ist eine deutliche Abhängigkeit von der Temperatur vorhanden. Die Anzahl der insgesamt beobachteten Färbungen der zuerst ausfallenden Trübungen, nach verschiedenen Temperaturen verteilt, ist folgende:

bei  $t = 30-50^\circ$ : 7 weisse, 1 gelblichweisse  
 " "  $60^\circ$  : 5 " 2 " "  
 " "  $70-90^\circ$ : 4 " 1 rosa, 1 gelblichweisse, 3 gelbe,  
 4 orange, 2 braune.

Unter den Versuchen 44-135 überwiegen also bei tieferen Temperaturen weisse, bei höheren - gefärbte Trübungen gleich zu Beginn der Ausscheidung. Im Laufe des weiteren  $H_2S$ -Durchleitens verändert sich die Farbe des Niederschlags, sie wird dunkler. Rein gelbe Farbe, ohne rote Tönung, habe ich nur als Durchgangsfarbe beobachtet. Clermont und Guiot /13/ haben gelbes Sulfid erhalten durch Auflösen des  $MnS$  in  $(NH_4)_2C_2O_4$  und Wiederfällen mit  $NH_4SH$ , aber gleichfalls als Durchgangsfarbe: es ging nach einigem Kochen in Grün über.

Ich kehre zur Wirkung der Einleitungsgeschwindigkeit auf die Färbung des Sulfids zurück.

Tab. 30.

	Nr.	Geschwindigkeit d. $H_2S$ -Einl.	Farbtönung
a) n/10-Mn-Ac. bei $60^\circ$ , $H_2S$ 1 St.	47a	Sehr stark durchbrausen lassen, nach 20' etw. schwächer	heller rosa
	47b	Nicht sehr stark durchbraus. lassen, später langsam	dunkler "
b) n/10-Mn-Ac. bei $70^\circ$	48	12' durchbrausen, dann 1 Blase je 2 Sek. (10h15' im ganz.)	rosa
	48b	ganz langsames Einleiten (1h47' insgesamt)	hellbraun
c) 0,005 Mole Mn-Ac. + 0,002 Essigs., Temp. $80^\circ$	98	15' durchbraus. lassen, dann langsamer (2h49' insgesamt)	heller orange
	98a	11' durchbraus. lassen, dann langsam (1h35' insgesamt)	dunkler "
d) 0,01 Mole Mn-Ac. + 0,002 Essigs., Temp. $80^\circ$	99	15' durchbrausen lassen, dann langsam (2h56' in Summa)	heller orange
	99a	10' durchbraus. lassen, dann langsamer (3h23' insgesamt)	dunkler "

Man sieht, langsames Durchleiten des  $H_2S$  bewirkt <sup>im</sup> dunklere

Färbung des Sulfids, das gilt auch für die letzten beiden Paare c und d, denn Abkürzen der Zeit des Durchbrausen-lassens ist langsameres Einleiten. Tiefer rot fällt der Niederschlag jedoch durch langsameres Einleiten nicht aus, sondern brauner im Ton. Dieser Umstand hilft auch eine Unregelmässigkeit erklären, die damals bei den Schlussfolgerungen über die Farbe der Niederschläge gemäss Tab. 8-18 stören konnte. In Tab. 13 nämlich tritt zwischen die roten Niederschläge 63 und 70 ein braunroter 72. Der Schlussfolgerung (S.25) gemäss konnte zwar bei steigender Essigsäuremenge nach einem roten Niederschlag ein braunroter auftreten, aber nicht umgekehrt, wie hier (72 - 70) geschah. Bei der Durchsicht der Nebenumstände erwies es sich, dass alle Niederschläge dieser Tabelle mit raschem  $H_2S$ -Strom gefällt worden waren, nur (72) mit mittlerer Geschwindigkeit. Die geringere Geschwindigkeit des  $H_2S$ -Stroms hat augenscheinlich die braunere Färbung dieses Niederschlages bewirkt.

Ich gebe nun noch einige Beispiele dafür, wie rasch der Niederschlag sich bildete in Abhängigkeit von der Einleitungs-Geschwindigkeit des  $H_2S$  und von der Temperatur.

Tab. 31.

In allen Versuchen  $H_2S$  10-12 Min. durchbrausen lassen, sodann 1 Blase je 2 Sek. gegeben.

Nr.	Temperatur	Wie rasch eine Trübung entstand	Wie rasch der Kolben undurchsichtig wurde
44	30°	30 Sek	-
45	41°	1 Min.	1 Min. 30 Sek.
46	50°	30 "	1 " 30 "
47	61°	40 "	1 " 40 "
48	69°	24 "	35 "
49	80°	15 "	50 "
50	90°	10 "	25 "

Das Bild ist nicht ganz regelmässig, aber bei höherer Temperatur entsteht der Niederschlag deutlich rascher. Dass diese Geschwindigkeit des Ausscheidens durch <sup>einen</sup> noch stärkeren  $H_2S$ -Strom vergrössert werden kann, zeigt die folgende Tabelle. Zugleich sieht man aus Tab. 32, dass wiederum bei höherer Temperatur die Ausscheidung rascher erfolgt.

Tab. 32.

In allen Versuchen  $H_2S$  sehr stark durchbrausen lassen, nach 20' wurde der Strom etwas abgeschwächt.

Nr.	Temperatur	Wie rasch eine Trübung entstand	Wie rasch der Kolben undurchsichtig wurde
44a	30°	20 Sek.	30 Sek.
45a	40°	10 "	12 "
46a	50°	10 "	12 "
47a	60°	5 "	10 "
-	-	-	-
49a	80°	5 "	7 "

Jetzt zeige ich die Wirkung der Geschwindigkeit des  $H_2S$ -Einleitens auf die Schnelligkeit der Niederschlagsbildung:

Tab. 33.

n/10-Manganacetat.

Nr.		Geschwindigkeit d. $H_2S$ -Einl.	Wie rasch Trübung entst.	Wie rasch d. Kolben undurchsichtig wurde
a) T = 60°	47a	sehr stark durchbraus. lassen, nach 20' etw. schwächer	5 Sek.	10 Sek.
	47	10' durchbrausen, dann 1 Blase je 2 Sek	40 "	1 Min 40 "
	47b	Nicht sehr stark durchbraus. lassen, später langsam	30 "	ca 20 " !
b) T = 70°	48	12' durchbrausen lassen, dann 1 Blase je 2 Sek.	24 Sek.	35 Sek.
	48b	ganz langsames Einleiten	5 Min	ca. 15 Min.

Die Abhängigkeit der Schnelligkeit der Niederschlagsbildung von der Schnelligkeit des  $H_2S$ -Einleitens ist hier sehr deutlich.

Dass die Geschwindigkeit des Ausscheidens mit steigender Temperatur trotz gleicher Einleitungs-Geschwindigkeit immerhin starke Schwankungen aufweisen kann, zeigt folgendes Beispiel.

Tab. 34.

In allen Fällen  $H_2S$  durchbrausen lassen (ca 1 Stunde; vgl. Tab. 2)

Nr.	Temp.	Wie rasch Trübung entstand	Wie rasch der Nd abzusitzen begann
52	31°	1 Min. 40 Sek.	ca. 35 Min.
53	42°	1 " 25 "	" 14 "
54	52°	45 "	" 6 " 45 Sek.
55	62°	35 "	6 " 15 "
56	69°	1 " 15 "	5 "
57	81°	42 "	3 " 40 "

Immerhin erfolgt auch hier die Ausscheidung mit steigender Temperatur rascher. Ich gebe keine weiteren Beispiele beschleunigter Ausscheidung bei steigender Temperatur zur Vermeidung einer Überladung mit Nebensächlichem. Die letzte Zahlenspalte der Tab. 34 legt die Frage nahe, ob die Niederschläge, die (wie man sieht) bei höherer Temperatur während des  $H_2S$ -Einleitens rascher abzusitzen begannen, auch grobkörniger sind und daher auch beim Aufwirbeln bei Zimmertemperatur sich rascher absetzen. Ich habe alle Niederschläge derart auf Korngrösse geprüft, dass ich die gesammelten Probiergläschen (S. 14) schüttelte und aufnotierte, nach wieviel Sekunden die Flüssigkeit durchsichtig zu werden begann (Beginn des Absitzens), und nach wieviel Sekunden die Hauptmenge, fast alles am Boden lag. Diese beiden Zahlen sind als erste und zweite unter der Rubrik "Absitzen" eingetragen.

Tab. 35.

0,0025 Mole Mn-Ac. + 0,0005 Mole Essigsäure in 50 ccm.  
Farbe hellorange. (Vgl. Tab. 34 und 2)

Nr.	Temperatur	Absitzen beim Aufwirbeln
52	31°	10 - 15 Sek.
53	42	10 - 15 "
54	52	20 - 40 "
55	62	60 - 120 "
56	69	10 - 40 "
57	81	60 - 90 "

Man hat also eher den Eindruck, dass steigende Temperatur den Niederschlag feinkörniger macht. Die Unabhängigkeit der Korngrösse der Niederschläge von der Fällungstemperatur wurde bestätigt gefunden, als ich alle Niederschläge der Tabellen 1-7 auf Geschwindigkeit des Absitzens prüfte. Ich gebe ein Beispiel:

Tab. 36.

0,0025 Mole Mn-Acetat + 0,001 Mole Essigsäure in 50 ccm;  
Farbe orange und rot-orange; (vgl. Tab. 3).

Nr.	Temperatur	Absitzen beim Aufwirbeln
58	32°	3 - 5 Sek.
59	40	5 - 10 "
60	51	2 - 3 "
61	62	3 - 5 "
62	70	4 - 6 "
63	81	6 - 12 "
64	88	3 - 5 "

Der Vergleich beider Tabellen ergibt sofort, dass nicht die Temperatur, sondern die Menge freier Essigsäure für die Erzeugung gröberer Niederschläge das eigentlich Wirksame ist. Das zeigt sich besonders im Vergleich mit den Versuchen der Tab. 1, in denen freie Essigsäure fehlt; dort ist die Farbe gelblich-rosa und die Niederschläge 44-50 sind entschieden die feinkörnigsten von allen Sulfidfällungen (44-135): sie setzten sich beim Aufwirbeln erst in 1-2 Min ab, was für alle Niederschläge die längste Zeit war.

Jedoch ein weiteres Steigern der Essigsäuremenge allein gibt kaum gröbere Niederschläge; ich übergehe die entsprechenden Einzelheiten über die nach Tab. 4-7 gefällten Niederschläge, verzichte auch darauf, ausführliche Angaben in der Art der Tabellen 8-18 zu geben. Nur eine Übersicht für die wichtige Temperatur von 80° sei gegeben.

Tab. 37.

Temp. 80°; 0,0025 Mole Mn-Acetat in 50 ccm (vgl. Tab. 13).

Nr.	Mole Essigsäure in 50 ccm Lsg.	Farbe des Sulfids	Absitzen beim Aufwirbeln
49	0	gelblich-rosa	60 - 120 Sek.
57	0,0005	hell-orange	60 - 90 "
63	0,001	rot-orange	6 - 12 "
72	0,0015	braunrot	3 - 6 "
70	0,002	rot	5 - 10 "
78	0,003	orange	3 - 6 "
82	0,004	dunkel-orange	3 - 5 "

Die Wirkung weiterer Erhöhung der Essigsäure-Konzentration (Nr. 63 abwärts) lässt sich nicht leugnen, ist aber sehr gering.

Eine weitere Durchsicht der Versuche ergibt, dass hohe Essigsäure-Konzentration bei gleichzeitig hoher Konzentration entweder des Manganacetats oder des Alkaliacetats die größten Niederschläge ergeben hat.

Die folgende Tabelle gibt eine Übersicht über alle grobkörnigen Niederschläge, die ich unter den Versuchen 44-135 erhalten habe.

Temp. 80° (Ausnahme 128:70°) Tab. 38.

Mole in 50 ccm Mn-Ac. NH <sub>4</sub> -Ac. Na-Ac.			Essigs. /50 ccm	Nr.	Farbe des Sulfids	Absitzen beim Aufwirbeln
a) 0,01	-	-	{ 0,01 0,0125	105 106	rotbraun braunrot	2 - 4 Sek. 2 - 3 "
b) 0,0025	0,005	-	{ 0,0025 0,00325 0,004	113 130 87	dunkel-orange orange dunkel-orange	2 - 4 Sek. 1 - 2 " 1 - 3 "
c) 0,0025	0,0125	-	{ 0,00375	133	orange	2 - 4 Sek.
d) 0,0025	0,02	-	{ 0,004 0,006 0,008	89 94 96	rot braunrot "	2 - 3 Sek. 2 - 4 " 3 - 5 "
e) 0,0025	-	0,05	{ 0,01 0,0125	128 119	dunkelorange braunrot	1 - 2 Sk. (T=70°) 2 - 4 "
f) 0,0025	-	0,125	{ 0,02	122	dunkelbraun	2 - 3 Sek.

Wenn man sich nun fragt, welche Temperatur (80 oder 60°?) in diesen hochkonzentrierten Lösungen die günstigere ist für die Erzeugung grobkörniger Niederschläge, so erweist es sich, dass, falls bei 60° nennenswerte Mengen ausfallen, das Korn dieser Niederschläge jenes der bei 80° erhaltenen an Grösse übertrifft. Man schaue:

Tab. 39.

Mn-Acetat 0,0025 Mole in 50 ccm (vgl. Tab. 7).

Mole in 50 ccm NH <sub>4</sub> -Ac. Essigs.		Nr.	Tempe- ratur	Farbe des Sulfids	Absitzen beim Aufwirbeln
a) 0,005	0,0025	{ 129 118	59° 80	orange dunkelorange	1 - 2 Sek. 2 - 4 "
b) 0,02	0,004	{ 90 88 89	30° 59 82	orange rot "	3 - 5 Sek. 1 - 2 " 2 - 3 "
c) 0,02	0,006	{ 93 94	61° 80	rot braunrot	2 - 3 Sek. 2 - 4 "
d) 0,02	0,008	{ 95 96	61° 81	braunrot "	2 - 3 Sek. 3 - 5 "

- - -

Somit schien nun alles geklärt zu sein, es schien nicht schwer bestimmte Versuche als Musternummern auszuwählen, ihnen entsprechend grössere Mengen Lösung in grossen Kolben mit H<sub>2</sub>S zu fällen zwecks näherer Untersuchung der in grösseren Mengen gefällten Niederschläge. Bestimmte Konzentrationen waren leicht auszusuchen, die Temperatur 80° schien am günstigsten zu sein, was die ausfallende Menge Sulfid betraf; man konnte auch 60° nehmen, wenn besonders grobe Niederschläge erwünscht waren.



Aber da zeigten sich noch 2 Unbequemlichkeiten, Die erste war die Krustenbildung. Es ist klar, dass Krusten im Niederschlag unerwünscht sind, denn die Reinheit kann darunter leiden, die Reinheit des chemisch eindeutigen Körpers. Es sind nun auch alle Niederschläge auf Krustenbildung hin untersucht worden und bei den meisten ist in den ursprünglichen Tabellen vermerkt: ca 10 % Krusten, .. etwas Krusten .. bischen Krusten .. kaum Krusten. Über 10 % Krusten oder das Gegenteil: "keine Krusten" findet man selten. Trotzdem ist es schwer eine Abhängigkeit der Krustenbildung von den Begleitumständen aufzufinden. Sicher ist nur eines: je konzentrierter das Manganacetat, desto mehr Krusten:

Tab. 40.

Vgl. Tab. 28. 0,002 Mole Essigsäure in 50 ccm. Temp. 79°-80°					
Nr.	Mole Mn-Ac. in 50 ccm	Krusten	Nr.	Mole Mn-Ac. in 50 ccm	Krusten
70	0,0025	kaum			
98	0,005	ca. 10 %	98a	0,005	ca. 20 %
99	0,01	bis 50 %	99a	0,01	" 30 %

Hier, wo ausser Manganacetat die Bestandteile der Lösung nicht wechseln und die Temperatur dieselbe bleibt, ist es deutlich zu sehen: je mehr Mangan, desto mehr Krusten. Leider ist die Zahl der Versuche mit wechselnder Mangan-Konzentration gering. Die anderen Bestandteile der Lösung wirken auch auf die Krustenbildung ein, aber nicht so stark. Dass die Mangan-Konzentration das Hauptwirksame ist, sieht man daraus, dass in 9 Versuchen, von im ganzen 14, mit grösserer Mangan-Konzentration (0,005 Mole und mehr in 50 ccm) die Krustenbildung mehr als etwa 10 % des Niederschlags erfasst, andererseits sind die beiden einzigen Versuche mit besonders niedriger Mangan-Konzentration (0,00125 Mole/50 ccm) völlig krustenfrie und sind zugleich die einzigen krustenfrieen von den 7 Versuchen mit Natriumacetat-Zusatz. Um diese Zahlen richtig einzuschätzen, stelle ich ihnen alle 54 Versuch mit mittlerer (0,0025 Mole) Mangan-Konzentration gegenüber, in denen die Ausbeute nennenswert war: unter diesen 54 Versuchen gibt es blos 8 mit über 10 % Krusten in Niederschlag, und blos 4 Niederschläge, die keine Krusten hatten (alle übrigen hatten "kaum Krusten" bis: etwa 10 % Krusten). Die Krustenmenge ist nun allerdings keineswegs der Mangan-Konzentration proportional. Es gibt da

2 Niederschläge (115,116) mit besonders hoher Mangan-Konzentration (0,015 und 0,02 Mole in 50 ccm) mit bloß 10 und 20 % Krusten. Aber das liesse sich noch erklären: in den Lösungen war hohe Ammoniumacetat-Konzentration und diese scheint der Krustenbildung entgegenzuwirken. Der Einfluss des Ammoniumacetats ist aber viel geringer als jener der Mangan-Konzentration, aber immerhin fällt die Krustenbildung in 3 von im ganzen 4 Versuchspaaren, in denen unter sonst gleichen Umständen die Menge Ammoniumacetat wächst, nämlich (s. Tab. 19-21) in 86/88, 87/89, 119/120; nur in (118/117) steigt die Krustenbildung mit steigendem Ammoniumacetat. Trotz alledem bleiben immer noch 3 Versuche, zeitlich zufällig hintereinander ausgeführt, die eine ungewöhnlich hohe Krustenbildung aufweisen, die ich nicht erklären kann, da die Einzelheiten der Versuche durch nichts auffallen:

Tab. 41.

Nr.	Mole je 50 ccm				Temp.	H <sub>2</sub> S-Einleiten		Farbe	Ausgef. Mn ca.	Krusten ca.
	Mn-Ac.	NH <sub>4</sub> -Ac.	Na-Ac.	Essigs.		Art	Gesamtdauer			
128	0,0025	-	0,05	0,01	70°	18t starkerer Strom danach	7h23'	orange	2 Z.	80 %
129	0,0025	0,005	-	0,0025	59	19'	8h14'	"	1 Zehnt.	70%
130	0,0025	0,005	-	0,00325	81	11' langsamer	7h48'	"	1 "	70 %

Starke Krustenbildung zeigte sich ausserlich auch darin, dass das Sulfid uneinheitlich gefärbt, fleckig aussah: der später an den Kolbenwänden gefallene Niederschlag war greller rot als der ursprüngliche (99; Tab 28).

Die andere Schwierigkeit erwuchs während der mikroskopischen Betrachtungen. Anfangs besah ich die Kristalle im durchgehenden Licht. in diesem Falle sind die meisten Kristalle undurchsichtig, einzelne 6-eckige Täfelchen zeigten bräunlich-gelbe Farbe. Ein ganz anderes Bild erhält man im auffallenden Licht, am besten in direkter Sonnenbeleuchtung: Jetzt war die Farbe der Kristalle deutlich zu sehen, besonders bei den grobkörnigen Niederschlägen, bei denen in den meisten Fällen gelbe und rote Kristalle nebeneinander lagen; die Farben waren also deutlich geschieden.

Aber bei dieser Beleuchtung kommen in einigen Niederschlägen tiefdunkle Kristalle vor, deren Farbe ich ihrer Dunkelheit wegen nicht feststellen konnte und die ich der Kürze halber Tintenkristal-

le nenne. Leider durchsuchte ich die Niederschläge erst spät (119-135) im auffallenden Licht, und da die letzten Versuche den Natriumacetat-Zusatz und die Darstellung des Sulfids aus Formiat behandelten, so bleiben bloß 4 Versuche mit Manganacetat, Ammoniumacetat und Essigsäure, in denen die Tintenkristalle bemerkt wurden. Auch in allen übrigen Versuchen mit Formiat und in denen mit Natriumacetat, soweit in ihnen die Manganausbeute befriedigend war, waren diese vereinzelt Tintenkristalle in den Niederschlägen zu sehen. Daher ergab sich die Unmöglichkeit, die Bedingungen für das Nichtauftreten dieser störenden tiefdunklen Kristalle zu finden. Da aber 2 von den Ammoniumacetat-Versuchen besonders wenig Tintenkristalle enthielten, dabei der erste Versuch (129) sich von den 3 anderen u.a. durch <sup>eine</sup> niedrige Fällungstemperatur (59 gegen 78-81°), der andere (133) sich durch <sup>eine</sup> kurze Fällungsdauer unterschied (2 St. gegen 7½-8½), so nahm ich diese beiden Bedingungen als günstig für das möglichst geringe Auftreten der Tintenkristalle an. Für die Darstellung grösserer Mengen Sulfid war kurze Fällungsdauer nicht geeignet, da die Ausscheidung langsam erfolgt (Fischer /5/), aber ich konnte die Herstellungstemperatur auf 60 statt 80° festsetzen, dagegen lagen keine Bedenken vor.

Prof. Landesen hielt die Tintenkristalle für grünes Mangansulfid, das aus dem roten entstanden war durch Umwandlung infolge zu geringer Acidität der Lösung. Dafür spricht, dass erstens es in sehr seltenen Fällen gelungen ist (2 mal bei den Formiat-, 2 mal bei den Natriumacetat-Versuchen), grüne Färbung bei ganz wenigen ausnahmsweise durchsichtigen Kristallen nachzuweisen. Sodann schienen die in Gegenwart von Natriumacetat gefällten Niederschläge besonders viel Tintenkristalle zu enthalten, was man durch die Hydrolyse erklären kann, da Natriumacetat hierbei mehr OH-Ionen abgibt als Ammoniumacetat; diese OH-Ionen begünstigen die Umwandlung rot - grün. Endlich ist auch jene Beobachtung (der eben erwähnte Versuch 133), dass <sup>eine</sup> geringe H<sub>2</sub>S-Einleitungsdauer wenig Tintenkristalle liefert, als Bestätigung für die Annahme einer Umwandlung (rot-grün) denkbar: die Umwandlung erfordert eben Zeit, daher haben sich nach kurzen Einleiten von H<sub>2</sub>S noch wenig dunkle Kristalle aus den hellen gebildet.

Wie bereits erwähnt, wurden am Schluss der Acetat-Versuche noch Versuche mit Formiat gemacht und zwar mit Manganformiat, Ammo-

niumformiat und Ameisensäure. Ich gebe hier in einer Tabelle die meisten dieser Versuche wieder, da m. a. solche Versuche neu sind.

Tab. 42.

Versuche mit Mn-Formiat, Ammoniumformiat und Ameisensäure.

Nr.	Mole in 50 ccm			Tempe-	H <sub>2</sub> S-Einl.-	F a r b e		Ausgef.
	Mn-F.	NP <sub>4</sub> -F.	Ameisens.	ratur	Dauer	makrosk.	mikrosk.	Mn
101	0,0025	-	-	60°	2 <sup>h</sup> 10'	graubraun	-	ca 1 Zehnt.
109	0,0025	-	-	91	2 <sup>h</sup> 49'	bräunlich grau	hellbrau- ne Kru- sten u. graue Flocken	" 1 "
110	0,0025	-	-	31	8 <sup>h</sup> 44'	" "		" 1 "
111	0,0025	-	0,0005	82	9 <sup>h</sup> 53'	grau		unter 1 Z.
114	0,0025	0,005	0,0005	80	9 <sup>h</sup> 33'	braun	orange	" 1 "
112	0,0025	0,02	0,0005	83	7 <sup>h</sup> 44'	braunrot	"	ca 1 Zehnt.
113	0,0025	0,02	0,001	80	9 <sup>h</sup> 47'	dunkelbraun u. schwarz	"	unter 1 Z.
131	0,0025	0,05	0,0005	70	8 <sup>h</sup> 34'	braun u. schwarz	unein- heit- lich: einzel- ne dun- kle Krist.	fast 1 Z.
132	0,0025	0,05	0,00025	68	9 <sup>h</sup> 47'	braun u. schwarz		" 1 Z.
135	0,0125	0,05	0,00025	80°	6 <sup>h</sup> 20'	braun		" 1 Z.

Bei den dunklen Kristallen (Tintenkristallen) konnte manchmal, wie erwähnt, die Farbe beobachtet werden, da einzelne durchsichtig waren: bei (112) wurden einzelne grüne, bei (131) einige recht grünliche, bei (132) graublauliche, aber immer durchsichtige Kristalle beobachtet, nur bei (135) konnte<sup>ich</sup> unter den undurchsichtigen dunklen Punkten trotz eifrigen Suchens keinen einzigen durchsichtigen Kristall auffinden.

Man kann also aus Manganformiat auch rotes Mangansulfid ausfällen, aber nur in sehr geringer Menge, da, wie ersichtlich, auch kleine Mengen freier Ameisensäure die weitere Ausscheidung verhindern. Dieser Befund stimmt ganz mit der Beobachtung Berthelot's /11/, welcher sagt: "Le formiate manganoux, intermédiaire entre le sulfate et l'acétate par sa chaleur de formation à l'état solide, depuis l'acide et la base solide, .. représente, en effet, la limite de réaction de l'hydrogène sulfuré: ses dissolutions n'éprouvent qu'un léger indice de précipitation." Das Sulfid ist gegen freie Ameisensäure sehr empfindlich: 3 Versuche, die ich hier weggelassen habe (123,125,127) gaben ein abweichendes Resultat (zu geringe Menge Fällung), da das angewandte in festem Zustande zugesetzte Ammonium-

Formiat nicht streng neutrale Reaktion hatte.

Die Niederschläge sind sehr uneinheitlich, viele dunkle Punkte sind zu sehen, weit mehr als bei den Acetat-Versuchen. Alles in allem ist Manganformiat zur Herstellung des Sulfids in grösseren Mengen (zwecks Untersuchung) nicht geeignet.

### 3. Darstellung des Sulfids in grösseren Mengen (Schlussversuche 136 - 152).

Die letzten Versuche 136-152 waren Darstellungen des Sulfids in grösseren Mengen zwecks Analyse und Ermittlung einiger Eigenschaften. Es wurden grosse Erlenmeyerkolben genommen (Literkolben), durch den Kork gingen Zu- und Ableitungsrohr sowie Thermometer, denn die Erwärmung geschah direkt über einem Drahtnetz, nicht mehr im Wasserbade. Die Zusammensetzung der Lösung, welche die besten Ergebnisse bot, daher am meisten zu empfehlen ist für die Darstellung des Sulfids, ist folgende: 0,05 Mole Manganacetat + 0,4 Mole Ammoniumacetat + 0,05 Mole Essigsäure je Liter. Das ist die Zusammensetzung der Lösung (117), (vgl. Tab. 23 u.a.). Jedoch die Temperatur hielt ich nicht auf 80° (wie bei 117), sondern mindestens 20° niedriger, zur Vermeidung von Tintenkristallen. Abweichungen von den angegebenen Mengen sind aus Tab. 45 zu ersehen. Eine Sonderstellung nimmt (136) ein: hier wurden 0,04 Mole Ammoniumacetat + 0,016 Mole Essigsäure mit  $H_2S$  gesättigt unter langsamem Zutropfen von 0,04 Molen Manganacetat. Das Volumen betrug anfangs 175 ccm, am Ende 275, die Temperatur 80° und die Einleitungsdauer mehrere Tage, insgesamt 50½ Stunden bei 80°, ausserdem wurde zur Nacht in der Kälte  $H_2S$  weiter durchgeleitet. Der Gedanke dieses Versuches war:  $H_2S$  und Manganacetat in anfänglich geringer und allmählich steigender Konzentration einander entgegenzuführen und auf diese Art einen grobkörnigen Niederschlag zu erzielen. Es gelang dies bei (136) sehr gut. Früher hatte ich im Versuch (51) das Gleiche vergeblich auf umgekehrte Weise (d.h.  $H_2S$  in geringer Konzentration anwendend) zu erreichen gesucht, indem ich 0,010 Gr. Manganacetat in 10 ccm Wasser löste und 50 ccm gesättigtes  $H_2S$ -Wasser zusetzte; aber es war nach 6 Stunden nichts ausgefallen und ein Durchleiten von  $H_2S$  über Nacht gab nur ganz wenig Niederschlag, einen braunen, am Kolben fest haftenden,

der wie ein Metallspiegel aussah. Noch früher hatte Versuch 8 gezeigt, dass ein Sättigen mit  $H_2S$  und Stehenlassen unter eigenem Druck des  $H_2S$  nichts weiter ausfällte. So scheiterten <sup>die</sup> Versuche (8, 51), es zeigte sich, dass dauernd gering bleibende Manganacetat-Konzentration keine grösseren Kristallkörper des Sulfids beim Durchleiten von  $H_2S$  gibt, sowie, dass dauernd geringe  $H_2S$ -Konzentration überhaupt nichts ausfällt. Anfangs geringe, allmählich jedoch steigende Manganacetat-Konzentration (136) hatte <sup>dann</sup> grobkörnigen Niederschlag ergeben.

Von diesem besonderen Fall (136) abgesehen, kann man für die übrigen Schlussversuche in den früheren Versuchen (44-135) Vorbilder finden, denen die Schlussversuche nachgebildet wurden und nun fragen, wie weit die Feststellungen, die sich bei den früheren Versuchen ergeben hatten, bei den Schlussversuchen Bestätigung erfahren, oder: ob es ganz gleichgültig ist, dass das Volum der Lösungen, bei gleicher Zusammensetzung jetzt das 20-fache des in den früheren Versuchen angewandten beträgt. In der Tat ist es nicht ganz einerlei, es erweisen sich die Niederschläge, aus 20-fachen Volum gefällt, etwas dunkler als die Vergleichs-Niederschläge der früheren (44-135) Versuche. Ich will das nicht näher ausführen, verweise nur als Beispiele auf Vers.(137) neben (94), (vgl. Tab. 16 u. 43), sowie auf (139) neben (93), (Tab. 17 und 43). Obgleich (139) dem Versuch (93) fast genau nachgebildet war in der Zusammensetzung der Lösung und der Temperatur, fiel hier nichts aus: die Grösse des Lösungs-Volums hat, trotz gleicher Zusammensetzung der Lösung, die Grenze der Fällbarkeit stark verschoben: Versuch (93) erreichte die Grenze der Fällbarkeit nicht (Tab. 17), sogar Versuch 95 bei noch grösserer Essigsäuremenge erreichte sie auch nicht; aber (139) hatte sie überschritten; oder es erforderte vielleicht das 20-fache Volum eine 20-mal längere Einleitungsdauer, was ich nicht ausprobierte. Andre Beispiele zum Vergleich könnten sein: (141 u. 61), (Tab 11 u. 43), ferner (142 u. 54), (Tab, 10 und 43).

Die Dauer des  $H_2S$ -Einleitens betrug im Allgemeinen 6-10 Stunden, bei den Versuchen (137-152). (136) war schon als Ausnahme genannt, ferner wurde bei (139), (142), (151) noch die Nacht durch  $H_2S$  kalt eingeleitet, bei den 2 letztgenannten Nummern noch einen zweiten Tag lang. Ich gebe nun die Tabelle.

Tab. 43. Die Darstellung der Schlussversuche. Lösungsvolum 1 Liter.

Nr.	Mole im Liter Mn-Ac. Am-Ac. Essigs.	Temp. H <sub>2</sub> S-Ein- leit.-Zeit	Prüfung Farbe	Prüfung Schattierung	Prüfung Krusten u. Korngrösse (Absitzen)	Prüfung mikroskopisch	Ausbeute in Gr. in %
136	0,04 0,04 0,016	80° 50 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> St.	braun	recht dunkel	leicht zerdrückbare Krusten, sofort absitzend	keine Krusten, ca. 2 % dunkle Kristalle	ca. 1,6 ca. 50
137	0,05 0,4 0,125	75 8 <sup>h</sup> 38'	rotbraun	zieml. dunkel	sofort absitzend	bis 10 % dunkle Kristalle	" 1,2 " 30
138	0,05 0,25 0,075	81 6 <sup>h</sup> 34'	braun	recht dunkel	Krusten vorhanden	bis 10 % dunkle Kristalle	" 1,4 " 35
139	0,05 0,4 0,125	57 8 <sup>h</sup> 40'+ Nacht	kein	Niederschlag	-----	-----	-----
140	0,05 0,25 0,075	67 8 <sup>h</sup> 25'	rotbraun	recht dunkel	etwas Krusten	bis 10 % dunkle Kristalle	" 0,95 " 20
141	0,05 - 0,02	65 7 <sup>h</sup> 55'	braun	tiefdunkel	keine Krusten, sofort absitz.	sehr grosse Krist., einz. dunkel	1,07 " 25
142	0,05 - 0,01	50 6 <sup>h</sup> 20'+ Nacht + 9 <sup>h</sup> heiss	rotbraun	hell	zieml. rasch absitzend	kl. Krist., bis 10 % dunkle	" 1,07 " 25
143	0,05 0,4 0,05	53 6 <sup>h</sup> 45'	rot	hell	etw. Krusten, sofort absitz.	gr. leucht. Krist., dunkle max. 1%	" 0,62 " 15
144	0,05 0,4 0,02	53 8 <sup>h</sup> 52'	rot	hell	etw. Krusten, langsam absitz.	keine dunklen aber einzelne grünliche Krist., Krusten	" 2,70 " 65
145	0,05 0,4 0,05	59 8 <sup>h</sup> 30'	ziegelrot	mittel	leicht zerdrückbare Krusten sofort absitzend	zieml. viel Krust., einzelne wenige schwarze Kristalle	" 1,20 " 30
146	0,05 0,4 0,05	59 10 <sup>h</sup> 0'	ziegelrot	hell bis mittel	rasch absitzend	viel Krust., bis 5% grünl. Krist.	" 1,42 " 35
147	0,05 0,4 0,05	55 8 <sup>h</sup> 46'	orange	sehr hell	keine Krust., langsam absitz.	sehr kl. Krist., keine dunklen	" 2,16 " 50
148	0,05 0,4 0,05	53 9 <sup>h</sup> 0'	orange	hell	nicht rasch absitzend	etw. verwachsene kl. Tafelchen	" 2,06 " 45
149	0,05 0,4 0,05	53 9 <sup>h</sup> 42'	rotbraun	mittel	rasch absitzend	kaum Krust., sehr wenig dunkl. Kr.	" 1,44 " 35
150	0,05 0,4 0,05	57 9 <sup>h</sup> 0'	bräunl.-orange	mittel	grosse Krust., sofort absitz.	keine Krust., aber stark ver- wachs., dunkle Kr. max. 1%	" 1,86 " 40
151	0,10 0,4 0,05	61 10 <sup>h</sup> 30'+ Nacht	orange	hell	feinkörnig, zusammenbebacken	kl. Krist., viele zusammengewachs. max. 1 % dunkle	" 5,13 " 65
152	0,10 0,4 0,05	61° 9 <sup>h</sup> 0'	orange	hell bis mittel	mittel- bis feinkörnig, keine Krusten	kl. Krist., dunkle max. 2 %	" 5,14 " 65

Die in dieser Tabelle angegebene Ausbeute wurde nicht mehr abgeschätzt, sondern durch Wägungen festgestellt, was dieser Spalte eine Zuverlässigkeit verleiht, die für die Ausbeute-Angaben der früheren Tabellen nicht gilt. Vergleicht man jedoch die Ausbeuten bei jedem der eben noch zum Vergleich empfohlenen Versuchspaare (139,93), (137, 94), (141, 61), (142, 54) miteinander, so ist ersichtlich, dass Schätzung und Wägung fast übereinstimmen, ausgenommen das erste Paar, das schon besonders erwähnt war. Solch eine Übereinstimmung zwischen <sup>den</sup> Wägungen und Schätzungen dient den Schätzungen als Stütze.

Angaben über die Art des  $H_2S$ -Einleitens, über die Farbe der zuerst ausfallenden Trübung und die Geschwindigkeit ihres Auftretens u. a. sind in <sup>der</sup> Tab. 43 als unwesentlich weggelassen, auch der makroskopische und der mikroskopische Befund ist sehr abgekürzt wiedergegeben. Ergänzend ist zu bemerken, dass die mikroskopische Farbe mit der makroskopischen meist nicht übereinstimmt, die braunen Niederschläge waren im Mikroskop gelb (149), gelb-orange (137, 138), orange (142), rot (136); im Gegensatz dazu sind die roten und orangefarbigsten Niederschläge im Mikroskop braun (144, 145, 147), nur der grellrote Niederschlag (143) hatte unter dem Mikroskop leuchtend gelbe und rote Kristalle. Als unter dem Mikroskop durchsichtig sind die Niederschläge (136-138, 143, 146, 148, 149, 150, 152) zu nennen, als nur in der Mehrzahl der Kristalle durchsichtig - die Niederschläge (142, 144, 145), die Hauptmenge der Kristalle bloß durchscheinend ist bei (151) zu vermerken, die Kristalle von (147) sind alle nur durchscheinend. Die Beziehungen hier sind aber ganz einfach: je feiner der Niederschlag, um so eher sind seine Kristalle bloß durchscheinend. Es wurden manche der Niederschläge (z.B. 3) von Prof. Landesen im Polarisations-Mikroskop auf Doppelbrechung geprüft; Doppelbrechung zeigte sich keimmal. Fischer /3/ wies jedoch bei seinen durch Rühren sowie mehrfache Erneuerung der Lösung erzeugten grossen Kristallen wohl Doppelbrechung nach und zieht den Schluss, dass das rote Sulfid in doppelbrechenden Kristallen erhalten werden kann.

Fragt man sich nun, wie weit die bei den früheren (44-135) Versuchen gemachten Beobachtungen bei diesen Hauptversuchen bestätigt werden können, so kann gesagt werden, dass diese Hauptversuche keine direkten Widerlegungen der früheren Versuche gebracht haben. Was z.B. die Krustenbildung betrifft, so tritt sie hier in den Schluss-



versuchen selten auf; die Konzentration des Manganacetats (n/10) ist also sehr glücklich gewählt: man konnte sehr dichte Niederschläge erhalten bei nur geringer Krustenbildung. Dass Krusten in den beiden letzten Versuchen nicht auftreten, trotz höherer Mangankonzentration, ist keine Widerlegung der früheren Beobachtungen: ich liess einen kräftigeren  $\text{H}_2\text{S}$ -Strom durch, dadurch entstand der Niederschlag rascher (Trübung des ganzen Kolbens in 10-14 Min.), und da eine Trübung der ganzen Flüssigkeit einen feinkörnigen Niederschlag anzeigt (144), bei grobkörnig gewünschten Niederschlägen also vermieden werden muss, so war dadurch der Krustenbildung vorgebeugt, die sich eher bei langsamem Kristallwachstum zeigt. Ich konnte durch <sup>ein</sup>langsamen  $\text{H}_2\text{S}$ -Strom also einen gröberen Niederschlag erhalten (149), durch <sup>einen</sup>raschen Strom bei gelegentlichem Schütteln - eine Trübung und somit einen feinkörnigen Niederschlag (151, 152). Einmal jedoch misslang der Versuch: <sup>ein</sup>rascher  $\text{H}_2\text{S}$ -Strom gab grobkörniges Sulfid (150) statt des gewünschten feinen.

Was jedoch die andere Schwierigkeit, die Tintenkristall-Bildung betrifft, so liessen sich diese dunklen Kristalle zwar nicht völlig vermeiden, aber ihre Zahl sehr vermindern, wenn ich die eingangs (S. 43) empfohlenen Fällungsbedingungen wählte. Wann Tintenkristalle entstehen und wann nicht, lässt sich durch die Schlussversuche auch nicht genauer feststellen. Ob hohe Konzentration neutralen Acetats ihre Entstehung begünstigt, darüber sagen die Versuche nichts, denn nirgends ist die Alkaliacetat-Menge sehr gross genommen worden, innerhalb der gegebenen Konzentrationen jedoch ist kein Einfluss der Konzentration zu bemerken. Höhere Temperatur scheint allerdings auch hier die Bildung von Tintenkristallen zu begünstigen, man vergleiche (136-138, 140, Tab. 43) mit den übrigen. Aber mit demselben Erfolge könnte man auch behaupten, dass höhere Konzentration der Essigsäure die Tintenkristall-bildung begünstigt: (137, 138, 140). Doch werden auch diese Feststellungen zunichte beim Betrachten von Versuch (142): Alkaliacetat fehlt gänzlich, Essigsäure ist in geringerer Menge angewandt als bei allen anderen Versuchen (Tab. 43, Spalte Essigsäure), die Temperatur ist die niedrigste der ganzen Versuchsreihe; trotzdem aber sind etwa 10 % Tintenkristalle. Man könnte einwenden: die lange Einleitungsdauer des  $\text{H}_2\text{S}$  ist schuld an der grossen Menge der dunklen Kristalle. Ja, aber dann hätte die noch viel

längere Einleitungsdauer bei (136) erst recht wirken sollen. Auch war das Entstehen der Tintenkristalle durchaus unabhängig davon, welches von meinen Manganacetat-Präparaten ich nahm: dasselbe Präparat zeigte, bei verschiedenen Versuchen angewandt, also je nach den Umständen, bald mehr, bald ganz wenig oder überhaupt keine Tintenkristallbildung. Ich konnte das leicht feststellen, da ich bei allen Versuchen vermerkte, welches von den verschiedenen Präparaten ich bei jedem der Schlussversuche anwandte; jedoch übergehe ich hier aus Raumgründen den genauen Beweis.

- - - - -

Es sind noch einige Worte zu sagen über den Schutz gegen die Wirkung des Sauerstoffs der Luft während der Darstellung. Dass ich bei den Vorversuchen keine besonderen Massregeln anwandte, war bereits (S. 8) erwähnt worden. Bei den Schlussversuchen (136-152) wurde vor dem  $H_2S$ -Einleiten die Lösung stets aufgekocht zum Entfernen des Luftsauerstoffs. Um dabei ein Verflüchtigen der freien Essigsäure möglichst einzuschränken, wurde die erforderliche Menge davon (Tab. 43, Spalte Essigsäure) erst kurz vor dem Augenblick des Aufkochens zur heissen Lösung zugefügt und rasch durchgemischt. Da jedoch nicht bei 100° gefällt wurde, musste die Lösung gekühlt werden. Teils liess ich sie in einem Stickstoffstrom abkühlen (137, 148 - 150), zweimal habe ich auch einfach im  $H_2S$ -Strom auf die erforderliche Temperatur abkühlen lassen (136, 147), in allen übrigen Fällen jedoch einfach Aussenkühlung angewandt. Eintauchen in kaltes Wasser gelang wohl, war aber zu gefährlich, da die Kolben gelegentlich platzten. Da erwies sich Aussenkühlung durch nasse kalte Tücher, die rasch gewechselt wurden, ganz günstig: in 20 Min. war der Literkolben auf 60° abgekühlt.

Das Waschen der fertigen Niederschläge geschah anfangs mit frischem  $H_2S$ -Wasser (ausgekochtes Wasser, unter  $H_2S$  gekühlt), sodann wurde mit ausgekochtem, rasch gekühltem Wasser das  $H_2S$ -Wasser verdrängt. (137) wurde mit ausgekochtem, unter  $N_2$  gekühltem Wasser zur Verdrängung des  $H_2S$ -Wassers nachgewaschen; (136) wurde vor dem Filtrieren und Waschen auf 2 Tage in einem Reagensglase, zusammen mit Mutterlauge und  $H_2S$ -Atmosphäre einparaffiniert. Auf dem Filter wurden die Niederschläge nur wenig gewaschen, das Waschen geschah durch Dekantation: hierbei wurden die feinen Teile einfach durch Abschlemmen entfernt. So wurde mit den Niederschlägen (136-144) ver-

fahren. Das Waschen in dieser Weise bietet zwar wenig Schutz gegen Luftwirkung, hat aber den unleugbaren Vorteil, dass es rasch geschieht, und Schnelligkeit ist eben auch Schutz. Es eignet sich aber nur für gröbere Niederschläge, aus denen mit Absicht die feinen Anteile entfernt werden sollen. Die letzten Präparate (145-152) wurden ganz anders gewaschen: nicht durch Dekantation, sondern auf dem Filter, abgeschleamt wurde nichts. Ich benutzte Glasfiltrierröhrchen (für Goochtiiegel), die senkrechten Wände des Röhrchens machten es möglich, einen Kork mit durchgeführtem Glasröhrchen aufzusetzen, durch welches  $H_2S$  geleitet wurde. Auf diese Weise wurden alle Niederschläge (145-152) im  $H_2S$ -Strom filtriert und gewaschen. Zur Beschleunigung des Filtrierens liess ich später das Filterchen weg und kam mit einem Siebplättchen allein sehr gut aus. Ausgewaschen wurden (145-152) nur mit  $H_2S$ -Wasser, dann klatschte ich den Niederschlag ab, drückte ihn mit Filtrierpapier rasch das meiste Wasser ab und verteilte ihn auf die Schiffchen, Uhrgläser etc. möglichst schnell zur Weiterverarbeitung. Jordis und Schweizer /6/ fällen ihr rosa Sulfid in <sup>über</sup> $CO_2$ -Atmosphäre als Luftschutz; ihr Fällungsmittel ist nun allerdings Ammoniumsulfid. Auch Antony und Donnini /20/ benutzten  $CO_2$  als Schutzgas. Mir lag  $H_2S$  als Schutzgas näher, da es zugleich mein Fällungsmittel war; zudem besitzt  $CO_2$ , gleich  $H_2S$ , Säure-Eigenschaften, kann also teils verdrängend wirken.

### C. Einige Eigenschaften des roten Mangansulfids.

#### 1. Verhalten gegen Alkohol.

Im Chemischen Zentralblatt steht über die Arbeit von Olsen und Rapalje /4/ wörtlich Folgendes: "Durch die Extraktion des Schwefels werden bei keiner der /Sulfid-/Modifikationen die Eigenschaften verändert, woraus die Verfasser /O.u.R./ entnehmen, dass der extrahierbare S bei keiner Modifikation einen Teil des Moleküls bildet". Von einem gleichen Gedanken ausgehend, schlug mir Prof. Landesen vor: den überschüssigen, versehentlich mitgefallenen Schwefel aus dem Sulfid zu extrahieren und hierauf, sobald nichts mehr extrahiert wird,

zu analysieren; ferner, die Extraktion in der Kälte vorzunehmen, und zwar mit Alkohol, der nur wenig Schwefel löst. Jordis und Schweizer /6/ hatten nämlich mit erhöhter Temperatur und den viel Schwefel lösenden Mitteln Schwefelkohlenstoff und Benzol keine guten Erfahrungen gemacht: das Mangansulfid wurde weitgehend zersetzt.

Ich nahm also eine gewogene Menge Sulfid in eine Stöpselflasche, fügte 10 ccm 95-gradigen Alkohol hinzu und schüttelte mechanisch in einer Schaukel. Nach einiger Zeit filtrierte ich den Alkohol in ein Gläschen, überzeugte mich davon, dass er einwandfrei klar war, goss ihn auf ein offenes Platin-Uhrglas, dampfte über einem Wasserbade ab und wog den Rest als Schwefel. Ich erhielt folgende Mengen:

Eingewogen Sulfid (2): 1,9027 gr

Geschüttelt 4 Tage:	+ 0,0061 gr S	} auf dem Platin- Uhrglas
mit frisch. 10 ccm Alk. " weitere 17 Tg.:	+ 0,0029 gr S	
" " " " " " 5 " :	- 0,0019 gr S	
" " " " " " 3 " :	+ 0,0016 gr S auf gereinigtem Pt-Uhrgl.	

Die Minus-Differenz zeigte, dass der Schwefel zu flüchtig ist für eine derartige Bestimmungsart. Ich musste also entweder jedesmal auf gereinigtem Uhrglas eindampfen, also doppelte Wägung, oder einen geschlossenen Platintiegel anwenden, was einfacher schien. Ich wählte das Letzte und hatte keine Minus-Differenzen mehr.

Eine derartige Flüchtigkeit des Schwefels bei Wasserbadtemperatur wirkt überraschend. Auch Jordis und Schweizer /6/ waren auf's Ausserste erstaunt, als sie, schon ziemlich gegen Ende ihrer grossen Arbeit fanden, dass der Schwefel sich keineswegs quantitativ aus dem Extrakt wiedergewinnen liess. Sie können es nicht erklären, in welcher Form der Schwefel flüchtig entwichen ist. Sie arbeiteten mit Benzol, Schwefelkohlenstoff, Alkohol und fanden die Menge des flüchtigen Schwefels beim Alkohol am grössten, bei Benzol am geringsten.

Ich machte nun den Versuch mit dem Sulfid (3): 1,50 Gramm

Geschüttelt 24 St.: + 0,0046 gr S im Pt-Tiegel

m/frisch. 10 ccm Alk. " weitere 24 St: +0,0002 " " " " " ,

es erfolgt also scheinbar keine weitere Extraktion. Das Sulfid wurde nach der Extraktion analysiert, s. Tab. 66, S. 89.

Ich gebe nun den Hauptversuch in Tabellenform:

Tab. 44.

Sulfid (5): 0,8466 Gr., geschüttelt mit je 10 cem 95-grad. Alk.

Geschüttelt	Tiegel + Schwefel	Differenz
	21,8151 Gramm	
24 Stunden	21,8178 "	+ 0,0027 Gramm
24 "	21,8184 "	+ 0,0006 "
24 "	21,8188 "	+ 0,0004 "
24 "	21,8197 "	+ 0,0009 "
24 "	21,8207 "	+ 0,0010 "
24 "	21,8218 "	+ 0,0011 "
8 Tage	21,8224 "	+ 0,0006 "
4 "	21,8247 "	+ 0,0023 "
12 Stunden	21,8264 "	+ 0,0017 "
14 "	21,8280 "	+ 0,0016 "
3 Tage	21,8290 "	+ 0,0010 "
24 Stunden	21,8302 "	+ 0,0012 "
14 "	21,8303 "	+ 0,0001 "
18 Tage	21,8315 "	+ 0,0012 "
18 "		nicht mehr bestimmt.

Man sieht also, 95-gradiger Alkohol zersetzt das Sulfid, allerdings recht langsam.

Die in der Tabelle angegebenen Gesamtgewichte waren nicht ganz einwandfrei zu erhalten, denn es erwies sich, dass der "Schwefel" beim Stehen im Exsiccator an Gewicht abnahm, nämlich:

				Differenz
4)	Gesamtgewicht ohne Exsiccator-Benutzung	21,8194 Gr.		
	" mit "	21,8188 "		-0,0008 g
5)	" ohne "	21,8212 "		
	" mit "	21,8197 "		- 0,0015 g
6)	" ohne "	21,8219 "		
	" mit " Exsicc.-Benutz. üb. Nacht	21,8207 "		- 0,0012 g
	" " " "	21,8203 "		- 0,0004 "
7)	" im Exsiccator bedeckt gehalten	21,8222 "		
	" " " unbedeckt	21,8218 "		- 0,0004 g

Der extrahierte "Schwefel" ist also hygroskopisch. Immerhin hatte der Schwefel bei den bis jetzt genannten Extraktionen der Niederschläge (2, 3, 5) <sup>die</sup>gelbe Farbe. Da der elementare Schwefel nicht

hygroskopisch ist, muss man hier an eine besondere Art Zersetzung denken. Das zeigte sich nun auch am deutlichsten beim Präparat (7). Dieses Präparat enthielt jedenfalls überschüssigen Schwefel. Um ihn zu entfernen, extrahierte ich 7,652 Gramm hiervon mit 50 ccm 95-gräd. Alkohol 4 Tage lang, darauf mit frischen 50 ccm Alkohol 35 Tage lang, alle Extraktionen unter Schütteln ausführend; Zum Schluss extrahierte ich 4 Tage lang mit frischen 10 ccm. Der Abdampfrückstand wog 0,0431 Gr., war weiss statt gelb, also nicht Schwefel. Es war eine in Wasser wenig lösliche, trotzdem hygroskopische Masse mit ganz schwach saurer Reaktion; sie enthielt Mn, SO<sub>4</sub> jedoch nur spurenweise. Prof. Landesen vermutete MnSO<sub>3</sub>.

Auch in der Farbe des lange Zeit mit Alkohol geschüttelten Sulfids sah man eine starke Änderung: die Sulfide (2 und 5), ursprünglich braunrot, waren tiefbraun geworden; Pröp.(7), früher orangerot, war fast hellgrau geworden: das Rot verschwindet bei langandauernder Alkohol-Behandlung.

Wie dem auch sei, eine lange Extraktion zersetzte das Sulfid jedenfalls; eine kurze schadete vielleicht nicht, denn das Analysen-Ergebnis des mit Alkohol vorbehandelten Sulfids (3) stimmt mit den späteren Ergebnissen gut überein (Tab. 66 S. 89). Eine ganz kurze Behandlung mit Alkohol (wie Waschen zur Entfernung des H<sub>2</sub>S-Wassers) ist jedenfalls bei nicht zu feinen Niederschlägen ganz unschädlich. Zur Extraktion des überschüssigen Schwefels ist jedoch Alkohol, auch bei Zimmertemperatur, nicht geeignet. Man muss also Jordis und Schweizer /6/ beistimmen, wenn sie sagen, dass die Extrahierbarkeit des S sich nicht für Konstitutions-Bestimmungen verwerten lässt: Rosa Sulfid wird bei Jordis und Schweizer durch Schwefel-lösende Mittel völlig zersetzt, das grüne auf trockenem Wege dargestellte ist zwar das beständigste der Mangansulfide, gibt aber, wenn auch ganz wenig, S an Extraktionsmittel ab, sogar wenn die Menge Schwefel im Verhältnis zum Mangan unter die Atomzahl 1:1 gesunken ist; andererseits gibt es Sulfide mit unleugbarem S-Überschuss, z.B. Markasit, der durch schwefelextrahierende Mittel überhaupt nicht angegriffen wird. Die Zersetzung des Sulfids durch die Extraktionsmittel wird durch die Gegenwart von Wasser (bes. Konstitutionswasser) bewirkt; das finden Jordis und Schweizer /6/.

## 2. Verhalten gegen Trockenmittel, Luft und Stickstoff.

Es sind sehr viele Versuche gemacht worden darüber, wie sich das Sulfid gegen Trockenmittel, Luft und Stickstoff verhält. Leider sind die Ergebnisse ausserst gering. Es handelt sich fast nur um Wägungen. Die Versuche ergaben, dass das Sulfid in Abwesenheit von Trockenmitteln an Gewicht ständig zunimmt:

Tab. 45.

Nr.	Gewicht	worin gehalten	wie lange gehalten	Differenz (Zunahme)	Bemerkungen
a) 4 u.5	2,043 g	an der Luft, bedeckt	6 Monate:	+ 50 mg	
b) 6	0,1819 g	im Wagekas- ten, bedeckt	3-5 Tage:	+ 0,1 mg	(Da in d. letzt. 4 Monaten d. Far- be von grell-or. in braun überg., ist in die Sum- me dieser letzte Abnahme nicht aufgenommen)
			" "	+ 0,1 "	
			" "	+ 0,1 "	
			" "	0	
			" "	+ 0,2 "	
			" "	- 0,2 "	
			2 Monate:	+ 0,5 "	
			4 "	- 0,2 "	
Summa 3 Monate:				+ 0,8 "	= 0,4 % Zuwachs
c) 3	0,7531 g	Stickstoff	2 Tage:	+ 3,6 mg	
d) ?	ca. 0,35 g	an d. Luft bedeckt	11 Monate:	+20,6 mg	(die Nr. d. Präp. war vergessen w.)

Alle diese Präparate sind in Abwesenheit von Trockenmitteln gehalten worden. Als Bezugsgewicht (in der Tab. einfach: Gewicht) der Präparate ist in allen Beispielen dieses Kapitels (2.) immer das Minimalgewicht angegeben.

Die langsame Zunahme des Sulfids an Gewicht beim Halten an der Luft ohne Trockenmittel erscheint somit sicher nachgewiesen. Das bleibt aber auch das einzige Ergebnis, das keine Ausnahme hatte.

Schon in diesen Beispielen zeigten Luft und Stickstoff keinen Unterschied in ihrer Wirkung auf das Sulfid.

Bei Anwendung von Trockenmitteln liegt die Sache augenscheinlich so, dass das Trockenmittel dem frisch hergestellten Präparat die ihm noch anhaftende Feuchtigkeit entzieht und so gleich anfangs einen starken Gewichtsverlust bewirkt. Im Folgenden ist f ein besonders deutliches Beispiel allmählicher Wasserentziehung. Nachdem das Wasser entzogen ist, findet keine Gewichtsänderung statt (f-h).

Tab. 46.

Vers. Nr.	Gewicht in Gr.	worin gehalten	wie lange gehalten	Gewichtszunahme	Bemerkungen
e) 144	2,70 g	in N <sub>2</sub> neben CaCl <sub>2</sub>	16 Stund. 23 " :	- - - - 398 mg	Alle Präpp.frisch hergestellt, getrockn., gewogen, d. Gewichts-Änd. daher erst nach d. 2. Trockn. erhalten
f) 20	5,583	in Luft neben CaCl <sub>2</sub>	1 Tag 7 Stund.: 17 " : 48 " : 7 " : 23½ " :	- - - - 388,4 " - 47,8 " - 6 mg 0 " 0 "	
g) 142	1,0713	in N <sub>2</sub> neben CaCl <sub>2</sub> :	24½ St.:	- - -	
		in Luft neben CaCl <sub>2</sub> :	14½ St.:	0 mg	
h) 141	1,0700	in N <sub>2</sub> neben CaCl <sub>2</sub> :	37 St.:	- - -	(während der 21 Tage war Luft in den N <sub>2</sub> hineindiffund.)
		Luft:	21 Tage:	- 0,3 mg	
		+ N <sub>2</sub> :	24 St. + 24 " :	+ 0,2 "	
Summe: Luft + N <sub>2</sub> -Gemisch: 23 Tage				- 0,1 mg	Bei diesem Präp. 141 (tiefdunkelbraun, gr. Krist.), war hohe Beständigkeit natürl.
i) 136	0,4996	N <sub>2</sub> , CaCl <sub>2</sub> :	24 St.:	- - - -	
			24 " :	+ 0,1 mg	
		Luft, CaCl <sub>2</sub> :	24 " :	0	
			40 " :	- 0,2 "	
			25 " :	+ 0,1 "	
Summe: erst N <sub>2</sub> , dann Luft: 4½ Tage:				0 mg	

Was aber geschieht nach der Pause des Gewichtsstillstandes?

Ich gebe 3 Beispiele:

Tab. 47.

Vers. Nr.	Gewicht in Gr.	worin gehalten	wie lange gehalten	Gewichts-Änderung	Bemerkungen
j) 136	0,4915 g	in N <sub>2</sub> neben H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> :	24 St.:	- - - -	(j ist eine andere Einwage von 136, nicht = i)
			24 " :	0 mg	
		Luft, neben H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> :	24 " :	+ 0,2 mg	
			40 " :	+ 0,1 "	
			25 " :	+ 0,2 "	
Summe: erst N <sub>2</sub> , dann Luft :				4½ Tage: + 0,5 mg	
k) 137	1,0443	N <sub>2</sub> , CaCl <sub>2</sub> :	21 St.:	- - -	(von den 1,0443 g wurde e. Teil z. Analyse abgewogen, 0,522 g ist d. Rest)
			24 " :	0 mg	
	0,522	Luft, CaCl <sub>2</sub> :	24 " :	- - -	
			26 " :	+ 0,4 "	
l) 137	0,1976	N <sub>2</sub> , CaCl <sub>2</sub> :	21 St.:	- - -	
			24½ " :	+ 0,1 mg	
		Luft, CaCl <sub>2</sub> :	24 " :	+ 0,1 "	
			50 " :	+ 0,3 "	
+0,522					(der Rest von "k" zugeschütt. u. gewogen)
0,72					
		" " :	38 " :	+ 0,3 "	
			32 " :	- 0,1 "	
Summe k u. l: N <sub>2</sub> , CaCl <sub>2</sub> : 7 Tage:				+ 1,1 mg	



Es sieht also wirklich so aus, als ob das Sulfid in Stickstoff gewichtsbeständig sei, in Luft jedoch zunehme. Ich gebe jedoch sofort Beispiele für das Gegenteil: in Luft Gewichtsabnahme, in Stickstoff - Zunahme:

Tab. 48.

Vers. Nr.	Gewicht in Gr.	worin gehalten	wie lange gehalten	Gewichts-änderung	Bemerkungen
m) 4	2,474 g	Luft, $\text{CaCl}_2$ :	2 Tage:	- 0,3 mg	
+ 5	<u>1,718</u>	" "	:	- - -	(Auf dasselbe Uhr-
	4,192	" "	:	- 1,0 mg	glas wurde Pr. 5 ge-
		" "	1 Tag:	- 2,4 "	legt u.gewogen)
		" "	1 " :	- 0,2 "	Nach $8\frac{1}{2}$ Tagen Trock-
		" "	1 " :	- 1,2 "	nen wurden Einwagen
		" "	1 " :	- 1,3 "	genommen zu Analys.
		" "	2 Tage:	- 0,4 "	Alkoholextraktion
		" "	1 Tag :	+ 0,5 "	etc. Der Rest, an
		" "	$\frac{1}{2}$ " :	- 0,6 "	d. Luft o/Trock.-Mitt.
					gehalten, s.Tab. 45,
					S. 53.
		Summe: Luft, $\text{CaCl}_2$ :	$8\frac{1}{2}$ Tage:	- 6,6 mg	
n) 143	0,624	$\text{N}_2$ , $\text{CaCl}_2$ :	24 St.:	- -	
			$16\frac{1}{2}$ " :	- 0,7 mg	
o) 138	1,3687	$\text{N}_2$ , $\text{CaCl}_2$ :	38 St.:	- -	Nach d. 38 St. wurde
	0,87	$\text{N}_2$ , $\text{CaCl}_2$ :	21 " :	+ 0,5 mg	gewogen, Einwagen
	0,585	" "	16 " :	+ 0,3 "	entnommen, gewogen,
					21 St. getrock., wie-
					der Einwagen entn.,
					gewog., getrock., gewog.
		Summe $\text{N}_2$ , $\text{CaCl}_2$ :	3 Tage:	+ 0,8 mg	0,87 u. 0,585 = d. Reste.

Man kann Beispiel m so deuten, dass hier<sup>die</sup> langsame Wasserentziehung erfolgt, und zwar langsam, weil die Menge (4 g) grösser ist, als die gewöhnliche Menge sonst betrug. Auch n ist wohl als eine durch Wasserentziehung verursachte Gewichtsabnahme aufzufassen. Ein weiteres Beispiel einer Zunahme an Gewicht beim Halten in Stickstoff, ein Parallelbeispiel zu o, ist Tab. 54.

Also: es erfolgt bald Zunahme, bald Abnahme, sowohl nach dem Halten in Luft, als in Stickstoff. Ich bin in der Lage ein Beispiel zu geben, wo dies Schwanken (bald plus, bald minus) am selben Präparat auftritt:

Tab. 49.

Nr.	Gewicht	gehalten in	wie lange	Gewichtsänd.
1	1,9666 g	Luft neben $\text{CaCl}_2$	2 Tage:	- - -
			1 " :	- 0,9 mg
			1 " :	+ 0,2 "
			1 " :	+ 4,0 " !
			1 " :	- 0,3 "
			1 " :	- 0,6 "
			$1\frac{1}{2}$ " :	- 0,6 "
			$1\frac{1}{2}$ " :	- 0,5 "
			1 " :	0
			1 " :	- 0,6 "
			1 " :	+ 0,4 "
			Summe: 9 Tage:	+ 2,1 mg

Auch in Tab. 48 war ein plus als Ausnahme aufgetreten. Eine Erklärung für diese Schwankungen ist immerhin möglich: in beiden Fällen (Tabb. 48 u. 49) war das  $\text{CaCl}_2$  das gewöhnliche von Kahlbaum: "Calciumchlorid gekörnt zur Analyse und für Exsiccatoren". Es war einfach so benutzt worden, allerdings wurde es erst frisch entwässert. Es konnte basisch sein und durch das Verglühen das noch mehr werden. Hatte also das Sulfid einen irgendwie deutlichen Dampfdruck, so konnte das angewandte Calciumchlorid, wenn basisch, dem Sulfid Schwefelwasserstoff entziehen und so die Gewichts-Verringerung bewirken. Darum wurde für die weiteren Trocknungen das Calciumchlorid nochmals, jedoch mit Ammoniumchlorid verglüht. 150 Gr.  $\text{CaCl}_2$  wurden mit einer konzentrierten Lösung von 5 Gr. Ammoniumchlorid befeuchtet und verglüht. Das Verglühen dauerte 2 Stunden:  $\frac{1}{2}$  St. das Entfernen des Wassers,  $1\frac{1}{2}$  St. die des  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Bis zum völligen Verschwinden des Ammoniak-Geruchs wurde nicht geglüht, damit nicht wieder das Calciumchlorid basisch werde. Die Präparate 1 und 4/5 (Tab. 48 und 49) sind die einzigen, die neben gewöhnlichem  $\text{CaCl}_2$  gehalten wurden, das nicht auf die eben genannte Art mit Ammoniumchlorid verglüht worden war.

Dieses vorbehandelte Calciumchlorid sollte nun die Frage lösen helfen, ob das Sulfid sich in Stickstoff und Luft verschieden verhält, oder gleich. Ich verteilte dasselbe Präparat in 2 Exsiccatoren, in einem hielt ich es in Luft, im andern eine andere Binwage in  $\text{N}_2$ :

Tab. 50.

(149): 0,7904 g, 44 St. $\text{N}_2$ - $\text{CaCl}_2$				(149): 0,6515 g, 15 St. Luft- $\text{CaCl}_2$			
Weiteres Trocknen Gewichtsänd.				Weiter. Trockn. Gewichtsänd.			
113 $\frac{1}{2}$ Stunden:	0	mg		29 Stunden	0	mg	
97 "	+ 0,2	"		113 $\frac{1}{2}$ "	+ 0,2	"	
120 "	- 0,1	"		49 "	0		
128 $\frac{1}{2}$ "	- 0,1	"		48 "	+ 0,1	"	
111 "	0			119 "	0		
127 "	0			129 "	+ 0,2	"	
111 "	+ 0,1	"		111 "	+ 0,1	"	
152 $\frac{1}{2}$ "	+ 0,1	"		127 "	- 0,1	"	
112 "	+ 0,1	"		119 "	+ 0,1	"	
128 "	0			145 "	+ 0,1	"	
112 "	+ 0,1	"		112 "	+ 0,1	"	
153 "	- 0,1	"		127 $\frac{1}{2}$ "	0		
111 $\frac{1}{2}$ "	+ 0,3	"		112 $\frac{1}{2}$ "	+ 0,1	"	
120 "	0			154 "	0		
48 "	+ 0,1	"		111 $\frac{1}{2}$ "	+ 0,1	"	
129 "	0			80 Tage:	0		
96 "	- 0,2	"					
86 "	+ 0,3	"		in 5 Monaten:	+ 1,0	mg	
193 "	0						
52 Tage:	+ 0,2	"					
in 5 Monaten:	+ 1,0	mg					

Bei der links genannten, in Stickstoff gehaltenen Einwage wurde die Gewichtszunahme noch weiter verfolgt: nach weiteren 123 Tagen hatte das Präp. + 0,7 mg zugenommen.

Man ist also zu dem Schluss berechtigt, dass das Sulfid sich in Stickstoff und Luft gleich verhält, wenigstens in Bezug auf Gewichtsänderungen, die im Laufe eines halben Jahres verfolgt wurden. Nun wurden allerdings die Wägungen alle immer in Luft ausgeführt. Man kann also einwenden, die Resultate der Änderungen in Stickstoff seien durch die Wägungen desselben Präparates in Luft falsch gemacht. Ich gebe jedoch 2 Beispiele, in denen nicht bloß kurze Berührung mit der Luft, sondern monatelanges Halten in<sup>der</sup> Luft überhaupt keine Gewichtsänderung brachten:

Tab. 51.

(145): 0,2107 Gramm, (Rest von 19-tägigem Trocknen in  $H_2S$  neben  $P_2O_5$ , s. Seite 67/68).

Weiteres Trocknen in Luft neben $CaCl_2$	Gewichtsänderung von Mal zu Mal
48 Stunden:	0 mg
72 "	+ 0,1 "
57½ "	- 0,2 "
15 "	+ 0,1 "
47½ "	- 0,1 "
72 "	+ 0,1 "
30 "	- 0,2 "
72 "	0
112 "	0
48 "	0
74 "	0
48 "	0
45 "	0
56 "	+ 0,1 "
113½ "	0
49 "	0
48 "	0
119 "	0
129 "	- 0,1 "
111 "	+ 0,1 "
127½ "	- 0,1 "
119 "	0
145 "	+ 0,2 "
112 "	0
128 "	0
112½ "	- 0,1 "
154 "	0
111½ "	+ 0,1 "
80 Tage:	- 0,2 "

---

- 0,2 mg

in ½ Jahr:  
(31 Okt. 1924 - 20. Mai 1925)

Tab. 52.

(146): 0,549 Gramm (Rest, nach 29-tägigem Stehen in  $H_2S$  neben  $P_2O_5$ , s. S. 68).

Weiteres Trocknen in Luft neben  $CaCl_2$  Gewichtsänderung von Mal zu Mal

16 Stunden:	- 0,4 mg
24 "	+ 0,1 "
25 "	0
45 "	0
56 "	+ 0,1 "
113 $\frac{1}{2}$ "	0
49 "	- 0,1 "
48 "	0
119 "	+ 0,1 "
129 "	- 0,1 "
111 "	0
127 "	0
119 $\frac{1}{2}$ "	0
144 $\frac{1}{2}$ "	+ 0,1 "
112 "	0
128 "	0
112 $\frac{1}{2}$ "	0
154 "	0
111 $\frac{1}{2}$ "	0
80 Tage:	0
<hr/>	
in $\frac{1}{2}$ Jahr:	- 0,2 mg
(18.Nov.1924 - 20.Mai 1925)	

Ich gab also ein Doppelbeispiel langsamen Zunehmens an Gewicht, zwei Beispiele von gleichbleibendem Gewicht; jetzt folgen noch zwei Beispiele langsamen Abnehmens. Alle 6 sind Beispiele halbjährigen Trocknens.

Tab. 53.

Vers. Nr.	Gewicht in Gr.	worin gehalten	wie lange gehalten	Gewichts-Änderung	Bemerkungen
p) 2	0,4432	in Luft, $H_2SO_4$	5 Monate:	- 3,4 mg	(Rest d. Präp. 2 nach Entnahme v. Einwagen zu Analysen etc.)
q) 7	1,648	in Luft neben $H_2SO_4$	5 $\frac{1}{2}$ Monate:	- 11 mg	

Man könnte einwenden, hieran sei die Schwefelsäure schuld, die als Trockenmittel angewandt wurde. Nun, als die Frage auftauchte, was besser sei,  $H_2SO_4$  oder  $CaCl_2$ , da wurde Calciumchlorid gewählt, weil  $H_2SO_4$  beim Gebrauch als Trockenmittel an der Luft beim Sulfid eine Neigung zu einer Zunahme des Gewichts in Erscheinung treten liess, während eine andere Einwage desselben Präparates, neben  $CaCl_2$  getrocknet, gewichtsbeständig blieb, allerdings erstreckten sich die Versuche nur über kurze Zeit (sie sind auf S. 54 unter i und j gegeben). Ein weiteres Beispiel, mit dem ich diese Serie abschliesse, zeigt gleichfalls die Gewichtszunahme eines Sulfids, das in Stickstoff

über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gehalten wurde. Man sieht darin zugleich, wie wenig man sich auf eine Gewichtskonstanz verlassen kann, die durch 3 Wägungen festgestellt worden war.

Tab. 54.

Versuch Nr. 2: 2,37 gr., in  $\text{N}_2$  neben  $\text{H}_2\text{SO}_4$  3 Tage getrocknet und gewogen.

Weiteres Trocknen in $\text{N}_2$ neb. $\text{H}_2\text{SO}_4$	Gewichtsänderung von Mal zu Mal	Bemerkungen
1 Tag:	+ 0,7 mg	
1 "	+ 2,6 "	
1 "	0	
4 "	0	
3 "	+ 1,7 "	
1 "	+ 0,2 "	
<hr/>		
Summe: in 11 Tagen:	+ 5,2 mg	(Nachdem das Präparat 11 Tage lang getrocknet worden war, wurden die Einwagen genommen, die Behandlung des Restes s. p, S. 58)

Bei den in den Vorversuchen hergestellten Präparaten (1 - 7) achtete ich darauf, ob nicht das Sulfid während des Wägens sich hygroskopisch zeigte (ich wog auf offenem Uhrglas). Aber in der Gesamtzahl von 28 Wägungen beobachtete ich nur einen Fall, wo das zu sein schien (es war dies bei der Feststellung der Differenz -0,4 mg der Tab. 48; die nächste Wägung ergab auch gleich eine Plus-Differenz). Also auf 28 Fälle nur eine Ausnahme, was sehr beweiskräftig zu sein scheint; und doch beweist es nichts, denn die Niederschläge, die ich herstellte, waren meist mehr oder weniger grobkörnig. Die feinkörnigen (151, 148 u. bes. 147) wog ich nicht an der Luft, sondern im geschlossenen Gefäß, sie wurden auf ihr Verhalten gegen  $\text{H}_2\text{S}$  geprüft (s. S. 70, 83 ff). Ein weiteres Beispiel jedoch eines feinkörnigen Niederschlages, der an der Luft gewogen wurde, ist (20), (s. f, Tab. 46, S. 54). Dieser feinkörnige Niederschlag war sehr gegen Feuchtigkeit empfindlich: solange er noch viel Wasser enthielt, zeigte er direkt während des Wägens Gewichtsabnahme (ähnlich Präp. 144, Tab. 46 e, S. 54: während der ersten Wägung verlor es auf der Wage mindestens 2 mg, bei der zweiten Wägung blieb es auf der Wage gewichtskonstant). Sowie Präparat (20) trocken war, stieg sein Gewicht auf der Wage. Die angegebene Gewichtskonstanz konnte ich nur in ganzen Milligrammen, aber in diesen sicher feststellen. Des weiteren wurde das Präparat in  $\text{H}_2\text{S}$  neben  $\text{P}_2\text{O}_5$  gehalten (s. S. 75). Als ich dort Gewichtskonstanz hatte, machte ich eine Probe: ich liess das Sulfid (3,8 g) offen an der Luft stehen und stellte nach  $2\frac{1}{2}$  Min. 1,3 mg Gewichtszunahme fest. Also war das Präparat auch

nach der  $\text{H}_2\text{S}$ -Behandlung hygroskopisch geblieben. Im allgemeinen jedoch sind alle in dieser Serie angeführten Wägungen mit genügend grobkörnigen Präparaten ausgeführt und nicht beeinflusst durch Anziehen von Wasser und somit sicher.

Es bleibt noch festzustellen, ob die Sulfide eine äußerlich wahrnehmbare Änderung während längeren Stehens an der Luft erlitten. Das kam tatsächlich vor. Ein Fall war bereits unter b erwähnt worden (S. 53): das Braunwerden eines grell-orangeroten Sulfids. Ein anderes Beispiel ist (3), es war auch anfangs lange Zeit grell-orangerot, später braun, doch konnte die Veränderung nicht durch Wägen untersucht werden, da das unveränderte rote nicht vorher gewogen worden war. Auch Abegg /5/ gibt an, dass gepulvertes Mangansulfid sich an der Luft bräunt.

Die Haltbarkeit an der Luft, die Fischer /3/ und Völker /8/ übereinstimmend behaupten, ist nur bedingt Tatsache. Sie kommt durchaus vor (z.B. Tab. 51/52, 55. 57/58) und ist bei grobkörnigen Präparaten am wahrscheinlichsten. Es kann aber anderseits bei feinkörnigen Präparaten von Mangansulfid sogar Selbstentzündung eintreten /18/.

Das Ergebnis dieser Serie ist dahin zusammenzufassen, dass das Mangansulfid an der Luft in Abwesenheit von Trockenmitteln ständig an Gewicht zunimmt. In Gegenwart von Trockenmitteln jedoch ( $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) kommt sowohl Zu- wie Abnahme vor, einerlei, ob das Präparat in Stickstoff oder Luft gehalten wird. Möglich, dass die Abnahme auf die Dauer überwiegt, z.B. beim Anwenden von  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Augenscheinlich überlagern sich da zwei Vorgänge: Abspalten von  $\text{H}_2\text{S}$  und Oxydation des Sulfidschwefels (etwa zu  $\text{SO}_4$ ).

### 3. Wirkung auf Bleiacetatpapier (Abspalten von Schwefelwasserstoff).

Über das Ausscheiden von  $\text{H}_2\text{S}$  aus dem Sulfid geben eine Menge Versuche Aufschluss - im ganzen 124 Versuche mit 19 Sulfidproben. Es waren qualitative Versuche in ganz einfacher Ausführung: ein Stück Filtrierpapier, mit Bleiacetatlösung befeuchtet, wurde über das Gefäßchen mit dem Präparat (Uhrglas etc.) gelegt und später

beobachtet, ob Schwärzung eingetreten war. Bei allen Versuchen benutzte ich dieselbe Bleiacetat-Lösung und erneuerte jedesmal das Papier, oder befeuchtete es von neuem, falls gar nichts an Gelbfärbung zu sehen war. Die Färbung des Papiers beobachtete ich erst nach vielen Stunden, da erfahrungsgemäss die Schwefelwasserstoff-Entwicklung im allgemeinen gering war.

Gelegentlich mehrerer Beobachtungen (136, 137), nämlich, dass ein Präparat, das anfänglich keine Gelbfärbung hervorrief und sie dann plötzlich doch zu bewirken begann, befürchtete ich, dass womöglich die Gelbfärbung während des Einsetzens oder Herausnehmens und Betrachtens am Papier erst entsteht: in meinem Arbeitsraum war ja fast immer  $H_2S$  zu riechen. Ich machte dann mehrfache parallele Blindversuche, indem ich ein ebenso befeuchtetes Bleiacetat-Papier in denselben Exsiccator aber weit ab vom Sulfid legte; auch solche Versuche, wo<sup>das</sup> Bleiacetatpapier in einen anderen Exsiccator gelegt wurde, in welchen kein Sulfid hineinkam. Diese Versuche zeigten, dass meine Befürchtung hinsichtlich des Schwefelwasserstoffs in meinem Arbeitsraum grundlos war, denn die Vergleichspapiere wurden nicht gebräunt (mit einer leicht zu erklärenden Ausnahme, s. Fall 2 c, S. 62). Trotzdem achtete ich nun darauf (um die Ergebnisse sicherzustellen), dass ich nicht Bleipapiere aufsetzte oder herausnahm an solchen Tagen, an denen Schwefelwasserstoff unter dem Abzuge entwickelt wurde. Durch Beobachten beider Seiten des Papiers konnte ich feststellen, dass die dem Sulfid zugewandte Seite tiefer gefärbt war, wenn überhaupt ein Unterschied in der Dunkelheit der Färbung beider Seiten des Papiers zu sehen war (insgesamt in 7 Fällen).

Alle Beobachtungen mit Bleiacetat-Papier wurden an frisch dargestellten Präparaten gemacht; eine Ausnahme bildet nur Präp. 6 (s. im Folgenden den Fall 1 b). Die Beobachtungen am Bleiacetatpapier wurden mit den im vorigen Kapitel (S. 53 ff) behandelten Wägungen verbunden. Ich konnte Folgendes feststellen:

1) In Abwesenheit von Trockenmitteln, einerlei ob in Stickstoff oder Luft gehalten, bewirkt das Sulfid eine starke Färbung:

a) Präp. (3), mit  $H_2S$ -Wasser dann Alkohol (zum Entfernen des  $H_2S$ -Wassers) gewaschen, wurde im Exsiccator 2 Tage in Stickstoff gehalten: das Papier war dunkelbraun geworden (= Fall c, Tab. 45, S. 53).

b) Präp. (6) hatte einige Tage zuerst an der Luft unbeobachtet gestanden, dann legte ich es in einen Wagekasten (in einen von meinem Arbeitszimmer weit entfernt gelegenen Raum, wo jedenfalls damals kein  $H_2S$  entwickelt wurde) und liess es an der Luft stehen, mit Bleiacetat-Papier bedeckt. Alle 3-5 Tage wurde das Bleiacetat-Papier erneuert. Rascher als in 24 Stunden zeigte sich schon eine Färbung: das Papier wurde jedesmal deutlich gelb-bräunlich (= Fall b, Tab. 45, S. 53).

Alle weiteren Beobachtungen sind in Gegenwart von Trockenmitteln gemacht worden.

2) Noch allgemeiner konnte festgestellt werden, dass, während das Präparat noch feucht ist und trocknet, also während der Wasserabgabe, oder besser: während der Wirkung des Wassers die  $H_2S$ -Entwicklung stark ist, stärker als beim trocknen Präparat. Die unter Punkt 1 soeben aufgezählten Fälle gehören eigentlich auch hier hinein, sodann folgende neue:

c) Präp. (138), in Stickstoff neben Calciumchlorid 38 St. gehalten, hatte das Papier stark gebräunt. Über die folgenden 21 Stunden (in  $N_2$ , s. Tab. 48, Fall o, S. 55) fehlt eine Angabe über das Verhalten gegen Bleiacetat-Papier, in den letzten 16 Stunden jedoch ( $N_2$ ) wurde das Papier nur spurenweise gefärbt.

d) Präp. (140), in Stickstoff neben Calciumchlorid gehalten, färbte in 20 Stunden das Papier stark gelblich. Während der folgenden 17 Stunden<sup>halten</sup> in Stickstoff blieb das Papier ausnahmsweise unerneuert, aber von neuem befeuchtet: eine Zunahme der Färbung war nicht zu sehen. Ein neues Papier zeigte während weiterer 24 Stunden keine Spur von Färbung.

e) Präp. (144), in Stickstoff neben Calciumchlorid gehalten, zeigte starke Bräunung, die allerdings erst nach 13 Stunden beobachtet wurde. Die dem Sulfid zugekehrte Seite des Papiers war tiefbraun. Sogar das Vergleichspapier im selben Exsiccator war gefärbt (ein anderes Vergleichspapier in einem anderen Exsiccator war natürlich völlig farblos geblieben). Beim Einlegen eines neuen Papiers auf weitere 23 Stunden ( $N_2$ ) war eine Bräunung durch den Deckel des Exsiccators bereits nach 5 Minuten zu sehen. Ich nahm nun eine Einwage zur Analyse und liess das übrige Sulfid 7 Tage lang an der Luft im Exsiccator stehen. Darauf legte ich zur Probe wiederum 2



Bleipapiere hinein. Nach 40 Minuten war das Papier über dem Sulfid deutlich gefärbt, das Vergleichspapier weiter ab war farblos (= Fall e, S. 54, Tab. 46). Die Menge dieses Präparates war grösser als im Durchschnitt die Menge der anderen Präparate, das Sulfid war feinkörnig (s. Tab. 43), das Trocknen also war stark verlangsamt.

3) Eine weitere Beobachtung ergab, dass nach der Zeit der Wasserabgabe an das Trockenmittel das Sulfid oft aufhörte das Bleiacetatpapier zu färben. Von den 19 untersuchten Präparaten zeigten 9 diese Erscheinung. Es dauerte vielleicht nur einen Tag (ein Fall: 146), dass das Sulfid auf das Papier nicht einwirkte, meist jedoch waren es mehrere Tage (also auch 2-3 Beobachtungen mit frischen Papieren); dann aber begann wieder Gelbfärbung aufzutreten (8 Präparate: 136, 136, 137, 137, 141, 142, 146, 149). Diese Zeit, in der das Papier nicht gefärbt wurde, fällt oft zusammen mit der Zeit des minimalen Gewichts (136, 137, 137).

4) Unter Berücksichtigung der Gewichts-Änderungen, die mit dem Färben des Papiers parallel gehen, kann verallgemeinert gesagt werden, dass eine stärkere Wirkung auf das Papier mit einer stärkeren Gewichtsänderung parallel geht. Die obengenannten Fälle a, c, e (S. 61, 62), Präparate (3, 138, 144) waren starke Braunfärbungen, (144) war eine sehr starke Braunfärbung. Die stärkste Gewichts-Änderung erlitt auch gerade (144), aber auch bei (3) und selbst bei (138) ist die Gewichtsänderung recht bedeutend. Die Feststellung, dass starke Färbung mit starker Gewichtsänderung verbunden ist, hat auch Ausnahmen: Präp. (143) zeigte weniger Bräunung als nach der Gewichtsänderung zu erwarten wäre; Präp. (6) zeigte wenig Gewichtsänderung, aber starke Färbung; im allgemeinen jedoch trifft die Feststellung zu. Die hauptsächlich mit Bleiacetatpapier untersuchten Präparate (145, 146, 149, 149) zeigten geringe Gewichtsänderungen und sehr selten <sup>im</sup> stärkere Färbung des Papiers; dasselbe gilt von andern Präparaten (136, 141, 142).

5) Aber es wäre grundfalsch anzunehmen, dass mit dem Bräunen des Papiers eine Gewichtsänderung in ganz bestimmter Richtung gleichzeitig vor sich gehe. Die Präparate (3, 138, 143, 144) wurden alle in Stickstoff gehalten. Alle bräunten das Bleipapier, die beiden ersten unter Gewichts~~zunahme~~zunahme, die beiden letzten unter Abnahme (Fälle a, c, e S. 61/62, c = S. 53, e = S. 54, n, o = S. 55). Die Präparate

(6, 1) wurden an der Luft gehalten. Beide färbten das Papier deutlich: (6) unter langsamer Zunahme des Gewichts (Fall b, S. 53), (1) färbte das Papier jedesmal unter Schwankungen des Gewichts (meist Abnahme; es waren 11 Beobachtungen, ausgeführt während der in Tab. 49, S. 55, angegebenen Wägungen).

6) Es ist nicht gleichgültig, ob das Bleipapier dicht (ca. 3 mm) über dem Sulfid sich befindet, oder in gewöhnlicher Entfernung (ca. 1 cm). Den Anlass zu dieser Beobachtung bot Präparat (143), welches anfangs (nach 24 St.  $N_2$ ) nur geringe Gelbfärbung verursachte, später jedoch, an neuem Bleipapier (nach weiteren 16 Stunden Halten in Stickstoff), war "mittlere Bräunung" zu sehen, die durch besonders tiefe Lagerung des Papiers dicht über dem Sulfid hervorgerufen schien (die Vergleichspapiere zeigten keine Spur einer Bräunung). Dass ein Sulfid anfangs, gleich nach der Herstellung schwach bräunt, später stärker, ist ein Ausnahmefall. Ich machte daraufhin mit den Präparaten (145, 146, 149) sorgfältige Beobachtungen, die Folgendes ergaben:

Tab. 55.

a) Bleipapier ca. 1 cm vom Sulfid entfernt:

Keine Spur einer Färbung:	16 Beobachtungen	=	0 Schwärzungs-Einheiten
Spurchen gelblich:	26 "	=	26 "
deutlich gelblich:	15 "	=	30 "
bräunlich:	1 "	=	3 "
Auf 58 Beob. kommen			59 Schwärz.-E.

b) Bleipapier ca. 0,3 cm vom Sulfid entfernt:

Keine Spur von Färbung:	3 Beobachtungen	=	0 Schwärzungs-Einheiten
Spurchen gelblich:	4 "	=	4 "
deutlich gelblich:	4 "	=	8 "
bräunlich:	2 "	=	6 "
Auf 13 Beob. kommen			18 Schwärz.-E.

Der Einfluss der Entfernung des Bleipapiers vom Sulfid kann besonders deutlich gemacht werden, wenn man, wie oben geschehen, die Annahme macht, dass zahlenmässig: Spurchen gelblich = 1, deutlich gelblich = 2, bräunlich = 3 Schwärzungs-Einheiten sind. Aber auch ohne dieses Hilfsmittel ist bei genauer Betrachtung eine Verschiebung der Anzahl der Beobachtungen nach unten, nach "bräunlich" hin deutlich erkennbar, wenn man von der Anzahl der Beobachtungen bei

a zu den entsprechenden bei b angegebenen Zahlen übergeht.

7) Dass das noch nicht getrocknete Sulfid sowohl in Luft als auch in Stickstoff gleichmässig stark  $H_2S$  ausscheidet, war bereits erwähnt. Im Verhalten des ausgetrockneten Sulfids jedoch gegen Bleipapier ist ein gewisser Unterschied zu bemerken zwischen dem in Stickstoff und dem in Luft gehaltenen Sulfid. Die Gegenwart eines Trockenmittels ist also Bedingung, und hier in allen Beispielen, ausser jenen in Punkt 1, war immer ein Trockenmittel zugegen. Unter diesen Voraussetzungen betrachten wir die Präparate (1, 2). (1) war in Luft gehalten worden und zeigte in 11 Beobachtungen je ein deutlich gelblich gefärbtes Bleipapier. (2) wurde in Stickstoff gehalten und zeigte in keiner seiner 7 Beobachtungen eine Schwefelwasserstoff-Ausscheidung (die entspr. Gewichtsänderungen s. Tabb. 49 und 54 auf S. 55 und 59).

Doch sind dies immerhin 2 verschiedene Präparate, die sich verschieden verhalten können. Jetzt zeige ich das Verhalten desselben Präparates, welches das eine Mal in Luft, das andere Mal in Stickstoff gehalten wurde, beide Male neben demselben Trockenmittel.

Tab. 56.

a) (149) in  $N_2$  neben  $CaCl_2$  gehalten, zeigte:

Bleipapier	}	keine Spur einer Bräunung:	12 Beobachtungen
höher gehalt.		Spur v. Färb. sichtbar:	1 "
Papier dicht	}	keine Spur einer Bräunung:	2 Beobachtungen
üb. d. Sulfid		Spur v. Färbung sichtbar:	4 "

b) (149), eine andere Einwage in Luft neben  $CaCl_2$  gehalten:

Bleipapier	}	keine Spur einer Bräunung:	2 Beobachtungen
höher		Spur v. Färbung sichtbar:	6 "
gehalten		Papier deutlich gelblich:	2 "
Papier dicht	}	keine Spur einer Bräunung:	1 Beobachtung
über dem		Spur v. Färbung sichtbar:	0 "
Sulfid		Papier deutlich gelblich:	3 "

Der Unterschied zwischen  $N_2$  und Luft ist auffallend (in  $N_2$  kommt "deutlich gelblich" garnicht vor), zugleich ist auch jener Einfluss merkbar, den die Entfernung des Sulfids vom Papier ausübt.

#### 4. Verhalten gegen S c h w e f e l w a s s e r s t o f f .

Die Seite 96 gegebenen Analysen hatten bei den Präparaten 136-144 im Grossen und Ganzen die Formel  $MnS$  ergeben, zugleich war jedoch ein gewisser Überschuss an Schwefel dieser Formel gegenüber unverkennbar. Es trat der Gedanke auf, ob nicht durch Behandeln des Sulfids mit wasserentziehenden Mitteln in Gegenwart von Schwefelwasserstoff (also in der Trockne, nicht mehr in Lösung) die Menge des Schwefels bis zu einer bestimmten Verbindung, etwa  $H_2Mn_6S_7$ , gesteigert werden könnte /1/. Wie bereits Seite 49 erwähnt, wurden die letzten Präparate (145-152) in einer Schwefelwasserstoff-Atmosphäre gewaschen und sollten nun auch in einer Schwefelwasserstoff-Atmosphäre getrocknet werden: denn es war durchaus möglich, dass das Trocknen ohne Schwefelwasserstoff ein Abspalten von  $H_2S$  aus dem Sulfid zur Folge hatte, und dass man durch die Analyse nicht die richtige Zusammensetzung bekam. Ausserdem war bereits beim Präp. (7) eine Wirkung des Schwefelwasserstoffs auf den trocknenden Niederschlag beobachtet worden und es wurde nun geprüft, ob sich das bestätigen liess. Es verhielt sich in der Tat so.

Worin bestand diese Wirkung? Es ist beobachtet worden, dass die Niederschläge während des Trocknens an der Luft ihre Farbe veränderten: ursprünglich orange, wurde die Farbe nach dem Abpressen mit Filtrierpapier braun (7, 20), oder mindestens büsste der Niederschlag von der grellroten Farbe ein wenig ein und wurde etwas matter (148). Schon während des Waschens mit Schwefelwasserstoff-Wasser konnte ich diese Farbenveränderung feststellen, was bei (20, 144) nicht verwunderlich ist, da diese Niederschläge ohne Schutz gegen die Luftwirkung gewaschen wurden, aber sogar bei einem in einer Schwefelwasserstoff-Atmosphäre gewaschenen Sulfid (146) konnte ich diese Farbenveränderung beobachten. Diese Änderung konnte durch Schwefelwasserstoff-Begasung wieder rückgängig gemacht werden: wie ursprünglich beim Präp. (7) beobachtet, konnte ich durch Halten in Schwefelwasserstoff die Farbe der Sulfide grellorange wieder zurück-erhalten (20, 146), oder auch eine hellere Färbung des Sulfids hervorrufen als ursprünglich während des Fällens und Abpressens (147 und 148: während des Fällens war 148 deutlich dunkler als 147, beim

Trocknen in Schwefelwasserstoff wurde der Unterschied zwischen beiden in der Heiligkeit ganz gering).

Vorher musste ein geeignetes Trockenmittel gesucht werden. Schwefelsäure empfahl sich nicht, sie schied auch tatsächlich aus dem Schwefelwasserstoff an den Exsiccatorwänden Schwefel aus, Pr.(7). Nach Prof. Landesens Vorschlag wurde Phosphorpentoxyd gewählt. An Stelle des Exsiccators wurde ein Glasrohr genommen, da hinein zwei Schiffchen für das  $P_2O_5$  und das Sulfid gesetzt, der Verschluss

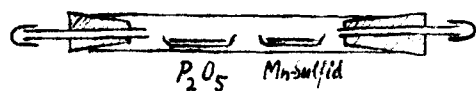


Fig. 8.

wurde durch Gummistopfen bewirkt (s. Fig. 8), die Glasröhrchen, die durch die Stopfen gingen, dienten zum Durchleiten des Schwefelwasserstoffs und wurden, wie gewöhnlich, mit Hütchen aus Gummischlauch + Glasstab verschlossen. Damit der Schwefelwasserstoff nicht hinaussdiffundiert, mussten die Hütchen eingefettet werden. Die Menge Schwefelwasserstoff, die zur Verdrängung der Luft nötig war, durfte nicht weniger als das dreifache Volum des Glasrohr-Inneren betragen; durch einen Blindversuch mit einem Eudiometerrohr wurde die hierzu erforderliche Menge Schwefelwasserstoffblasen festgestellt, die durch die Waschflasche des Schwefelwasserstoff-Apparates gehen musste; noch einfacher war es, die Zeit zu bestimmen, die erforderlich war, um diese Menge Schwefelwasserstoff durch das Rohr zu führen, bei einer bestimmten Anzahl Blasen in der Sekunde.

Das Schiffchen mit dem Sulfid wurde also in diesem Glasrohr in einer Schwefelwasserstoff-Atmosphäre gehalten und wurde dann von Zeit zu Zeit herausgenommen, in ein Wägegläschen geschoben und zusammen mit dem geschlossenen Wägeglas gewogen; danach wieder in das Rohr zurückbefördert und von neuem Schwefelwasserstoff durch das Glasrohr geleitet; die Hütchen wurden aufgesetzt und das Rohr liess man bis zur neuen Wägung stehen u.s.w. Das Phosphorpentoxyd musste von Zeit zu Zeit erneuert werden, da es Wasser anzog. Ich gebe nun die Gewichts-Unterschiede, die sich bei den Sulfiden (145, 146) ergaben, beim Wägen des Wägegläschens mit Schiffchen und Sulfid:

a) Präp. (145), 1,1814 Gramm, wurde 16 Stunden in  $H_2S$  neben  $P_2O_5$  gehalten und gewogen und gab nach weiteren 24 Stunden Halten in  $H_2S$ : - 20,9 mg Unterschied, also Gewichtsabnahme. Im Folgenden wurde das Sulfid alle 1-3 Tage gewogen, dazwischen wurden Einwägen für Analysen u.s.w. genommen und die Gewichts-Schwankungen des Restes

bestimmt. Diese Schwankungen waren von Mal zu Mal folgende: + 0,1 - 0,4 mg; beim ersten Rest (0,74 g netto): + 0,5 + 0,2 - 0,1 - 0,4 - 0,4 + 0,3 + 0,3 mg; beim zweiten Rest (0,21 g): - 0,8 + 1,4' 0 mg Unterschied im Bruttogewicht. Die weitere Behandlung des Präparates zeigte die Tabelle 51 (S. 57).

b) Präp. (146), 1,415 Gramm, wurde  $37\frac{1}{2}$  Stunden neben  $P_2O_5$  in  $H_2S$  getrocknet und zeigte dann folgende Schwankungen des Bruttogewichts: + 0,1 + 0,1 + 0,1 + 0,1 0 - 0,5 + 0,3 + 0,2 - 0,1 + 0,3 + 0,1 0 + 0,1 - 0,2 mg, sodann wurden Einzugen entnommen und der Rest. gemäss Tab. 52 (S. 58) vielfach gewogen.

Präparat (145) hat also nach 15-tägigem Behandeln mit Schwefelwasserstoff-Gas insgesamt 0,7 mg Gewichtszunahme gezeigt (natürlich wird die erste grosse Abnahme von 20,9 mg - Wasserentziehung - nicht mit in diese Berechnung aufgenommen). Eine so kleine Gewichtszunahme nach 2 Wochen Behandlung mit Schwefelwasserstoff beweist nichts, besonders in Anbetracht der grossen Einzelschwankungen. Das Gleiche gilt vom anderen Präparat (146), wo die Schwankungen schon etwas geringer sind und wo ihre Gesamtsumme eine Gewichtszunahme von 0,6 mg in 23 Tagen der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs betrug. Um wirklich sichere Schlüsse ziehen zu können, musste ich zunächst die unerwünschten Schwankungen zum Verschwinden bringen. Sie hatten sich infolge nicht ganz zweckmässigen Wägens ergeben, und ich nahm nun eine Serie von ca. 170 Hilfs-Wägungen vor, um festzustellen, welche Art des Wägens die beste sei; ob das Wägegglas abgewischt werden soll oder nicht; ob es mit den Fingern oder mit der Zange anzufassen ist; ob es luftdicht schliesst, d.h. wie lange z.B. eingefüllter Schwefelwasserstoff sich darin durch das Gewicht nachweisen lässt; wie lange auch das Wägegglas neben der Wage stehen muss, bevor die Wägung ausgeführt werden kann, ob die Schwankungen davon herrühren, dass mit dem Schiffchen etwas Schwefelwasserstoff aus dem Rohr ins Wägegglas gerät, u.s.w. Auf die Einzelheiten dieser Wägeserie will ich nicht eingehen, die Dinge erwiesen sich für die Praxis einfacher als es anfangs schien, es musste das Schiffchen nicht zu hastig ins Wägegglas geschoben werden, und das Wägegglas musste nicht vor der Wägung, wohl aber nachher jedesmal abgewischt werden, dann verschwanden die unbequemen Schwankungen fast ganz. Aber einen Nachteil brachte diese Serie auch mit sich: das Präparat (147), s.S. 70, war zugleich mit Versuchsgegenstand und war als solcher der Luft manchmal mehr

ausgesetzt als unbedingt nötig war (bei jenen Versuchen, welche unternommen wurden zur Feststellung, ob längeres Stehen an der Luft im geschlossenen Wägegläschen das Gewicht beeinflusste oder nicht). Vielleicht ist ein Teil seiner Gewichtszunahme auf Oxydation zurückzuführen. Immerhin kann es auch nicht viel gewesen sein, denn bei allen diesen Versuchen verbrauchte Präp. (147) keine vollen 17 Stunden insgesamt in der Luft des geschlossenen Wägegläschens, davon die Hälfte der Zeit (8 Stunden) an einem Tage, wobei sich am nächsten Tage, nach 24 Stunden Behandlung mit Schwefelwasserstoff, keine Gewichtssteigerung bemerkbar machte. Die Serie der 170 Hilfswägungen schloss übrigens am 22. Dez. 1924 ab, während die Gewichtssteigerungen des Präparats (147) vom 10. Dez. 1924 bis Ende Mai 1925 verfolgt wurden (s. Fig. 9, S. 71).

Ich gebe in den Tabellen 57-59 die Gewichtsänderungen der drei mit Schwefelwasserstoff von gewöhnlichem Druck (1 Atmpshäre) in Gegenwart von Phosphorpentoxyd behandelten Sulfide (147, 148, 152), und zwar: die Gewichtsänderungen des Sulfids von Mal zu Mal. Ich wog zuerst das leere Wägeglas (es wog z.B. 18,8991 g), schob sodann das Schiffchen mit dem Sulfid aus dem Glasrohr, in welchem es (z.B. 38 Stunden lang) neben  $P_2O_5$  in einer  $H_2S$ -Atmosphäre gestanden hatte, in das Wägeglas und wog das Wägeglas zusammen mit dem Schiffchen und dem Sulfid (ich erhielt z.B. 30,0212 g), sodann brachte ich das Schiffchen wieder in das Glasrohr zurück, durch welches von neuem frischer Schwefelwasserstoff geleitet wurde, und liess es in einer Schwefelwasserstoff-Atmosphäre stehen (z. B. 48 St.), wog sodann wieder erst das leere Wägeglas (erhielt z.B. 18,8988 g), schob aus dem Glasrohr wiederum das Schiffchen in das Wägeglas und wog das Wägeglas zusammen mit dem Schiffchen und dem Sulfid (Gewicht z.B. 29,8124 g), nachher brachte ich das Schiffchen wieder ins Glasrohr und leitete Schwefelwasserstoff durch u.s.w. Die eben beschriebenen 4 Wägungen ergaben eine Gewichtsänderung des Sulfids (die in Klammern genannten Zahlen ergaben bei der Berechnung die erste Änderung von - 208,5 mg der Tab. 57); die beiden letzten der eben genannten 4 Wägungen bildeten zugleich das erste Paar der nächsten 4 Wägungen, aus denen die nächste Gewichtsänderung des Sulfids berechnet wurde. Die Wägungen selbst habe ich in der Tabelle nicht gegeben, um diese nicht zu überladen: das Wesentliche liegt nur in den Gewichtsänderungen des Sulfids, wie sie die Tabelle gibt, (Tab. 57-59).

Tab. 57.

Änderungen von Mal zu Mal im Gewicht des Präp. (147), nach 38-stündigem und weiterem Halten in  $H_2S$  neben  $P_2O_5$  bei einem  $H_2S$ -Druck von 1 Atm. Das Minimalgewicht des Sulfids betrug 2,1594 g und diente als Bezugsgewicht<sup>9</sup> (es wurde bei d. 5. Diff: -0,2 erreicht).

Weiteres Trocknen	Gewichtsänd.	Weiteres Trocknen	Gewichts-Änderung
48 Stunden:	- 208,5 mg	31 Stunden:	+ 0,9 mg
22 "	- 83,1 "	23 "	+ 0,1 "
22 "	- 60,1 "	39 "	+ 0,8 "
22 "	- 55,7 "	103 "	- 0,1 "
24 "	- 0,2 "	48 "	+ 0,7 "
14 $\frac{1}{2}$ "	+ 0,2 "	72 "	+ 0,3 "
46 "	+ 1,8 "	90 "	+ 0,9 "
32 "	+ 0,8 "	80 $\frac{1}{2}$ "	+ 0,1 "
39 $\frac{1}{2}$ "	+ 1,6 "	70 $\frac{1}{2}$ "	+ 0,7 "
23 "	+ 0,6 "	41 "	+ 0,5 "
23 "	- 0,2 "	45 "	+ 0,2 "
45 "	+ 1,5 "	82 "	+ 0,6 "
23 "	+ 0,2 "	41 "	+ 0,3 "
30 "	+ 0,9 "	166 "	+ 0,4 "
114 "	+ 2,1 "	167 "	+ 0,6 "
48 $\frac{1}{2}$ "	+ 0,4 "	171 "	+ 0,1 "
48 "	+ 1,1 "	166 "	+ 0,3 "
72 "	+ 0,3 "	274 "	- 0,1 "
47 $\frac{1}{2}$ "	+ 1,2 "	39 "	+ 0,5 "
56 "	+ 0,5 "	127 "	- 0,2 "
72 "	+ 1,0 "	111 "	0 "
64 "	+ 0,5 "	81 "	+ 0,1 "
30 "	+ 0,3 "	96 $\frac{1}{2}$ "	+ 0,2 "
64 $\frac{1}{2}$ "	+ 1,0 "	72 "	0 "
46 "	+ 0,1 "	63 "	0 "
48 "	+ 0,2 "	70 "	- 0,2 "
72 "	+ 0,4 "	95 "	- 0,1 "
32 "	+ 0,4 "	95 "	+ 0,5 "
25 "	+ 0,1 "	66 "	+ 0,1 "
22 $\frac{1}{2}$ "	+ 0,1 "	111 "	+ 0,1 "
16 "	0 "		

Nach anfänglich steiler Abnahme (Wasserverlust) überwiegt in den folgenden Wägungen erst rasche, dann langsame Zunahme. Die Gesamtzunahme betrug in 5 $\frac{1}{2}$  Monaten: 0,0254 gr auf 2,16 g. Dass die erste starke Abnahme tatsächlich durch Wasserverlust bedingt ist, findet einen ganz sicheren Beweis darin, dass das Wägegläschen (solange das Sulfid sich darin befand) von innen während der Wägung beschlug. Dieses Beschlagen fand jedoch nur statt, solange die grosse Abnahme dauerte und hörte gänzlich auf, sobald die viel kleineren Zunahmen begannen; der Beschlag wurde deutlich geringer bei Annäherung an das Minimalgewicht. Er ist bei (147, 148, 150-152) beobachtet worden.

Nachstehend gebe ich die Kurven der Zunahmen, auf das Gramm Sulfid umgerechnet. Das erste Datum - der 5. Dez. 1924 - ist das Datum der Herstellung des Präparates, also des ersten Einsetzens in das Glasrohr neben Phosphorpentoxyd, es ist der Tag, an welchem die Behandlung mit Schwefelwasserstoff in der Trockne begann.

<sup>9</sup> für die Kurve Fig. 9



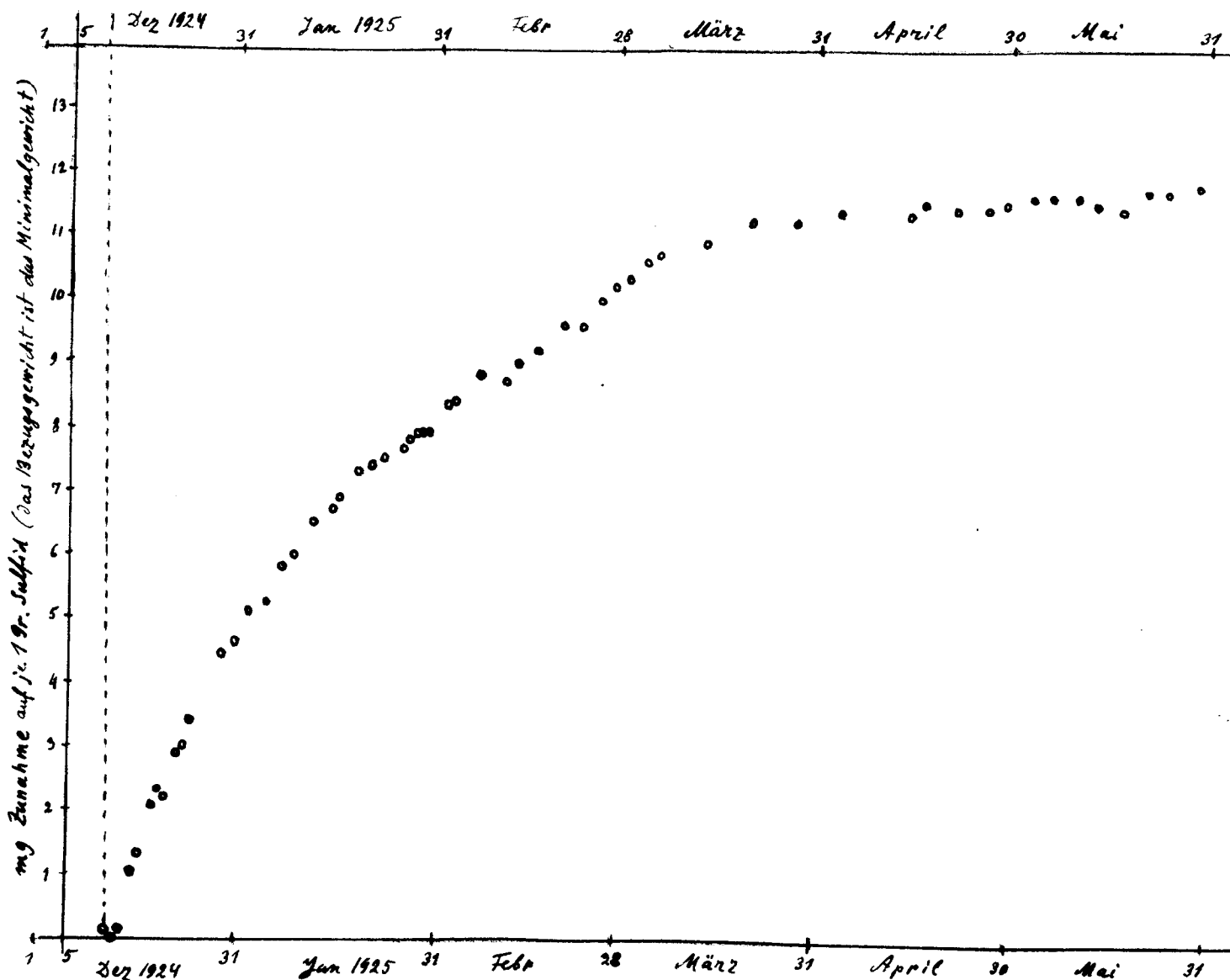


Fig. 9. Zu Tab. 57: Gewichtsänderungen des Sulfids (147), gehalten unter  $H_2S$ -Druck von 1 Atm. neben  $P_2O_5$ .

Ich lasse nun die Gewichtsänderungen des Sulfids (148) folgen, wiederum nur die Unterschiede von Mal zu Mal:

Tab. 58.

Fortlaufende Änderungen im Gewicht des Präp. (148), nach 86-stündigem und weiterem Halten neben  $P_2O_5$  in  $H_2S$ , bei gewöhnlichem Druck (1 Atm.) des  $H_2S$ . Minimalgewicht 2,0569 g.

Weiteres Trocknen	Gewichts-Änderung	Weiteres Trocknen	Gewichts-Änderung
46 Stunden:	- 68,2 mg	16 Stunden:	0 mg
23 "	+ 0,1 "	81 "	+ 0,9 mg
29½ "	+ 0,6 "	23 "	+ 0,6 "
114 "	+ 0,5 "	89 "	+ 0,4 "
48½ "	+ 0,6 "	103 "	- 0,6 "
48 "	+ 1,1 "	48 "	+ 0,2 "
72 "	+ 0,4 "	72 "	+ 0,2 "
47 "	+ 1,5 "	90 "	+ 0,8 "
56 "	+ 0,4 "	81 "	+ 0,3 "
72 "	+ 0,7 "	70 "	+ 0,2 "
64 "	+ 1,2 "	41 "	+ 0,4 "
30 "	+ 0,4 "	45 "	- 0,2 "
64½ "	+ 1,0 "	82 "	+ 0,6 "
46 "	- 0,3 "	41 "	+ 0,6 "
48 "	+ 0,8 "	166 "	- 0,4 "
72 "	+ 0,1 "	167 "	+ 0,3 "
32 "	+ 0,5 "	171 "	- 0,1 "
25 "	+ 0,1 "	166 "	+ 0,3 "
22½ "	+ 0,3 "		

Wiederum nach anfänglicher rascher Abnahme erscheint eine langsame, immer geringer werdende Zunahme und zwar insgesamt 0,0145 Gramm in  $3\frac{1}{2}$  Monaten auf 2,06 Gramm Sulfid. Ich gebe wieder das Kurvenbild; das Datum der Herstellung, an dem das Sulfid zum ersten Mal der Wirkung des Schwefelwasserstoffs ausgesetzt wurde, ist der 16. Dez. 1924.

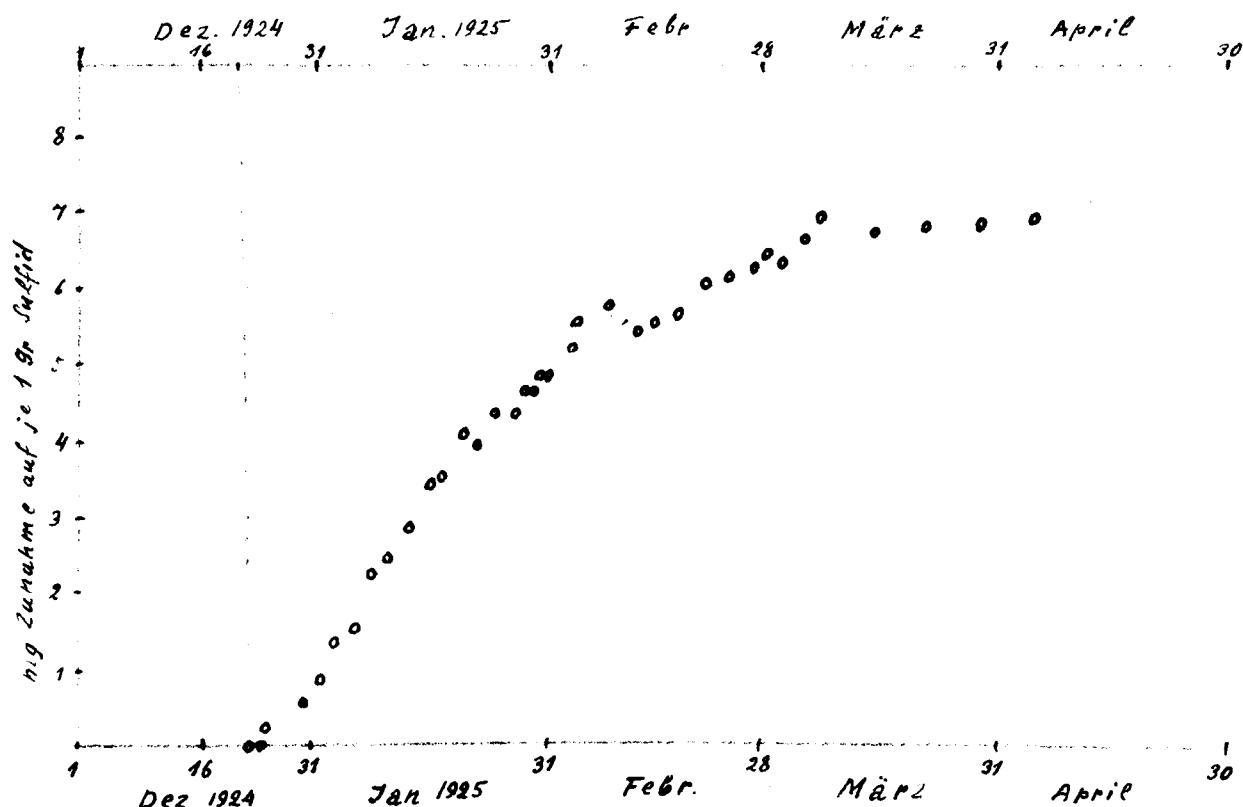


Fig. 10. Gewichtsänderungen des Sulfids (148), gehalten neben  $\text{P}_2\text{O}_5$  in Schwefelwasserstoff, bei gewöhnlichem (1 Atm.) Druck des  $\text{H}_2\text{S}$ .

Hier ist die Gewichts-Zunahme je Gramm Sulfid geringer als bei (147). Nun ist (147) das im Korn feinere Präparat; da liegt der Gedanke nahe, dass das feinere Präparat mehr Schwefelwasserstoff aufzunehmen fähig ist. Doch trifft das nicht zu; das zeigt das folgende Präparat (152), welches gröber war als die beiden (147, 148), aber eine viel stärkere Zunahme pro Gramm Sulfid zeigte. Wie früher, gebe ich nur die fortlaufenden Gewichts-Unterschiede.

Tab. 59.

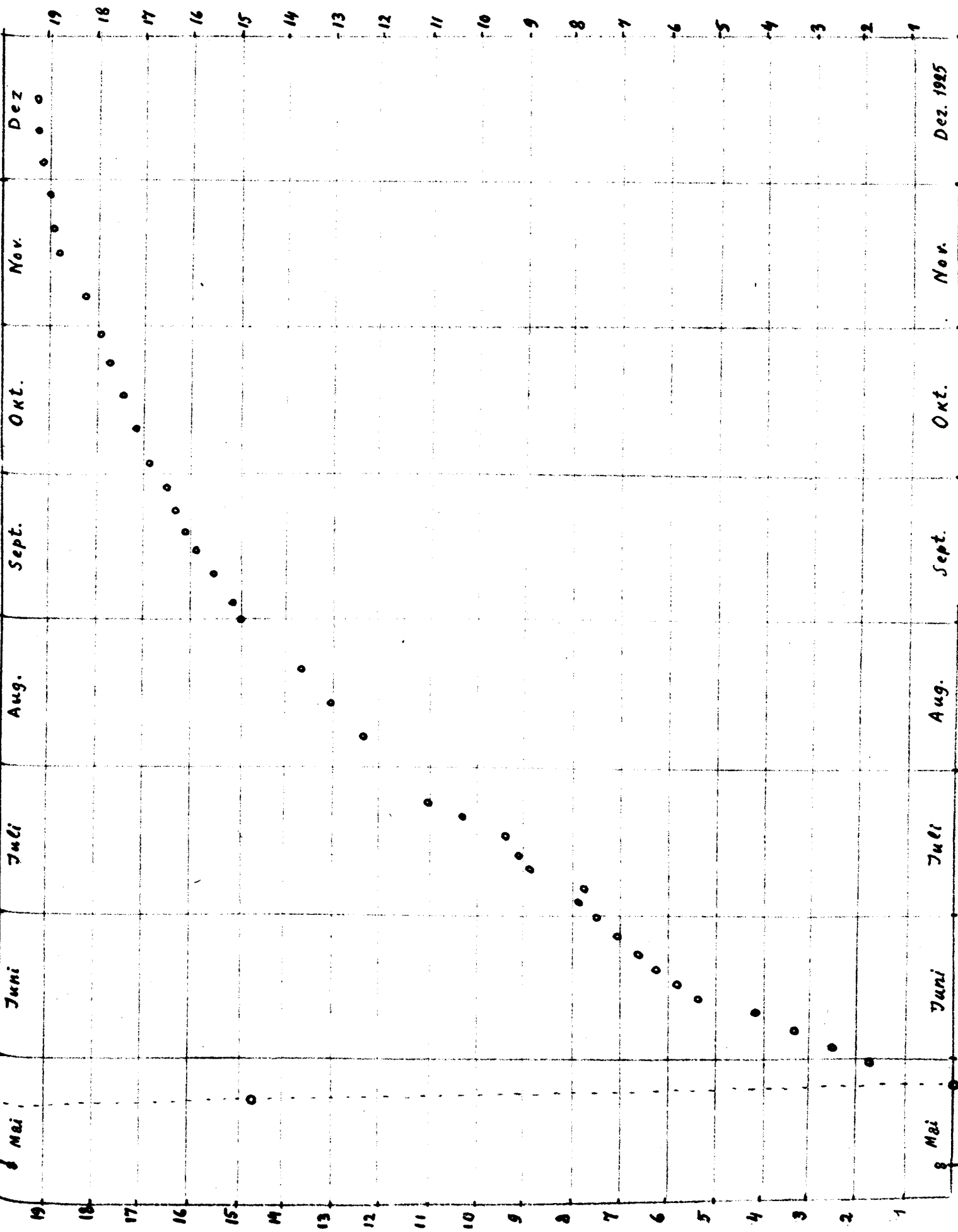
Gewichtsänderungen des Präparats (152) von Mal zu Mal, nach 62-stündigem und weiterem Halten neben  $P_2O_5$  in  $H_2S$ , bei gewöhnl. Druck (1 Atm.) des  $H_2S$ . Minimalgewicht: 5,1437 g.

Weiteres Trocknen	Gewichts- Änderung	Weiteres Trocknen	Gewichts- Änderung
72 Stunden:	- 591,0 mg	164 Stunden:	+ 3,3 mg
95 "	- 510,6 "	170 "	+ 3,3 "
97 "	- 450,3 "	238 "	+ 6,4 "
78 "	- 75,6 "	105 "	+ 1,0 "
112 "	+ 9,4 "	136 "	+ 2,2 "
75½ "	+ 3,9 "	128 "	+ 1,7 "
93½ "	+ 4,2 "	88 "	+ 1,4 "
98 "	+ 4,2 "	95 "	+ 0,9 "
72 "	+ 6,0 "	120 "	+ 1,0 "
75 "	+ 2,4 "	121 "	+ 1,9 "
70 "	+ 2,2 "	167 "	+ 1,2 "
71 "	+ 1,8 "	172 "	+ 1,5 "
95 "	+ 2,2 "	165 "	+ 1,4 "
98 "	+ 2,2 "	152 "	+ 0,9 "
71 "	+ 2,2 "	186 "	+ 2,0 "
73 "	- 0,9 "	213 "	+ 2,8 "
95 "	+ 6,0 "	120 "	+ 0,6 "
70 "	+ 1,1 "	169 "	+ 0,5 "
95 "	+ 1,5 "	167 "	+ 0,6 "
105 "	+ 4,8 "	170½ "	+ 0,4 "
72 "	+ 3,5 "	142 "	+ 0,2 "
330 "	+ 7,1 "		

Nach der üblichen Abnahme kommt eine diesmal sehr starke Zunahme und zwar 0,0990 Gramm in fast 7 Monaten. Ich lasse das Kurvenbild folgen. Das Datum der Herstellung des Präparates war der 8. Mai 1925, an diesem Tage wurde das Sulfid zum ersten Mal der Wirkung des Schwefelwasserstoffs im Glasrohr neben Phosphorpentoxyd ausgesetzt.

Fig 11.  
Gewichts-  
Änderungen  
des Sulfids  
(152), beim  
Halten  
unter  
 $H_2S$ -Druck  
von 1  
Atm.  
neben  
 $P_2O_5$

Milli-  
gramme  
Zunahme  
auf je 1  
Gramm  
Sulfid



Wenn nun das Sulfid vorher der Luftwirkung längere Zeit ausgesetzt worden war, so ist das Verhalten des später in Schwefelwasserstoff neben Phosphorpentoxyd gehaltenen Sulfids ganz anders. Ein Beispiel dafür ist (20), ein Präparat, das bereits mehrfach erwähnt worden ist. (Seite 12, 54). Nachdem dieser Niederschlag in Luft neben Calciumchlorid anscheinend gewichtskonstant (S. 54, Tab. 46 f) geworden war, wurde ein Teil davon in einer Schwefelwasserstoff-Atmosphäre neben Phosphorpentoxyd gehalten, wobei der Druck des Schwefelwasserstoffs wiederum eine Atmosphäre betrug; dann nach einiger Zeit, als Gewichtskonstanz eintrat, wurde dieser Teil zur Analyse völlig verbraucht und der andere Rest, der an der Luft neben  $\text{CaCl}_2$  gehalten worden war, wurde nun auch in das Glasrohr gebracht und neben Phosphorpentoxyd unter einem Schwefelwasserstoff-Druck von einer Atmosphäre gehalten und von Zeit zu Zeit gewogen:

Tab. 60.

Präp. (20) (vorher in Luft neben  $\text{CaCl}_2$  gehalten, Tab. 46) wurde in 2 Teile geteilt und beide Teile nacheinander unter  $\text{H}_2\text{S}$ -Druck von 1 Atm. neben  $\text{P}_2\text{O}_5$  gehalten.

Gewicht in Gr.	Worin ge- halten	Wie lange getrocknet	Gewichts- Änderung	Bemerkungen
3,804	in $\text{H}_2\text{S}$ neben $\text{P}_2\text{O}_5$ ( $\text{H}_2\text{S}$ -Druck 1 Atm.)	2 Tage:	+ 200 mg	Dies ist der er- ste Teil von Präp. (20). (die Gew.-Änd. sind fortlaufend von Mal zu Mal gegeben)
		23½ Stunden:	- 40 "	
		24 "	- 32 "	
		49½ "	- 10,8 "	
		30 "	- 0,3 "	
		19 "	+ 0,2 "	
		33 "	- 0,3 "	
1,9736	neben $\text{P}_2\text{O}_5$ in $\text{H}_2\text{S}$ (Druck 1 Atm.)	1. Tag	+ 126,1 mg	Dies ist der an- dere Teil des Präp. (20).
		2 "	- 49,0 "	
		24 Stunden:	- 0,8 "	
		24 "	0 "	
		24 "	0 "	
		24 "	0 "	
1,2463	neben $\text{P}_2\text{O}_5$ in $\text{H}_2\text{S}$ (Druck 1 Atm.)	1 Tag:	- 2,1 mg	Dies ist der Rest des anderen Teiles von Präp. (20), (nach Ent- nahme von Einwa- gen). (Die Gewichts- Änderungen sind fortlaufend von Mal zu Mal gege- ben)
		2 Tage:	- 0,1 "	
		5 "	+ 0,3 "	
		7 "	- 0,2 "	
		7 "	+ 0,4 "	
		6½ "	+ 0,1 "	
		8 "	+ 0,5 "	
		9 "	+ 0,3 "	
		5 "	+ 0,1 "	
		7 "	+ 0,7 "	
		7 "	+ 0,2 "	
		7 "	+ 0,4 "	
Rest 1,2463 g: (71 Tage)			+ 2,8 mg	Zunahme in den 68 letzten von allen 71 Tagen

Wenn man aber die Gewichtsänderungen nicht so wiedergibt, wie sie direkt durch Wägen erhalten wurden, sondern bezogen auf das Gramm Sulfid, und als Nullgewicht das vorher in Luft neben Calciumchlorid bei der Gewichtskonstanz erhaltene Gewicht annimmt, so erhält man für die beiden ersten Wägeserien der dreiteiligen Tabelle 60 folgende etwas vereinfachte Zahlen:

Tab. 61.

Gewichtsschwankungen des Sulfids (20) in  $H_2S$  ( $P_2O_5$ ), auf die vorher in Luft ( $CaCl_2$ ) erreichte Gewichtskonstanz als Nullpunkt bezogen.

Gewicht vorher in $CaCl_2$	Wie lange in $H_2S$ getrock.	Bei jeder Wägung erhalten Nettogewicht:	Jeder Wägung entsprechende Zunahme je Gr.Sulfid:
a) 3,685 Gr.	2 Tage:	3,685 + 0,195 Gr.	53 mg
	1 Tag:	" + 0,158 "	43 "
	1 "	" + 0,130 "	35 "
	2 Tage:	" + 0,119 "	32 "
	$1\frac{1}{3}$ Tag:	" " "	" "
	$\frac{2}{3}$ "	" " "	" "
	$1\frac{1}{3}$ "	" " "	" "
b) 1,897	1 Tag:	1,897 + 0,126 Gr.	66 mg
	2 Tage:	" + 0,077 "	41 "
	1 Tag:	" + 0,076 "	40 "
	1 "	" " "	" "
	1 "	" " "	" "
	1 "	" " "	" "

(Ausdrücklich sei darauf aufmerksam gemacht, dass hier im Gegensatz zu früheren Tabellen direkt das jeder Wägung entsprechende Nettogewicht des Sulfids und die jeder Wägung entsprechende Zunahme, auf das Gramm des Sulfids berechnet, eingetragen ist, nicht wie früher Differenzen von Mal zu Mal). Ich gebe jetzt die Kurvenbilder dazu, jedoch in anderen Maßstäben als früher:

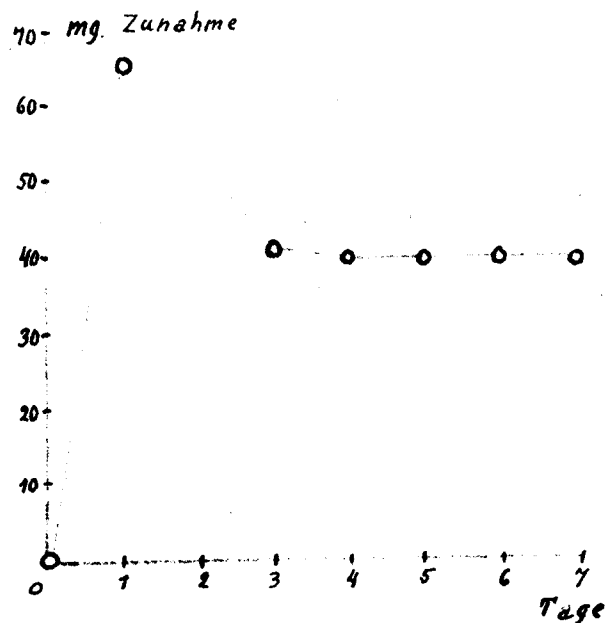
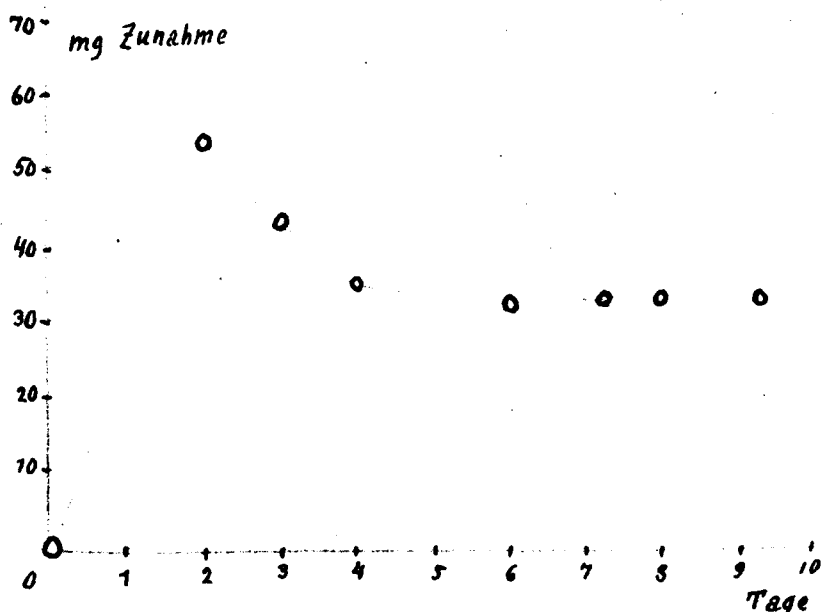


Fig. 12. Präp. (20 a): 3,685 g      Fig. 13. Pr. (20 b): 1,897 g  
Zunahmen des Sulfids (20) in  $H_2S$  ( $P_2O_5$ ) je Gramm Sulfid; als Nullgewicht ist das in Luft ( $CaCl_2$ ) konst.geword.Gew.genomm., vgl.Tab. 61.

Beide Figuren können zu einer vereinigt werden:

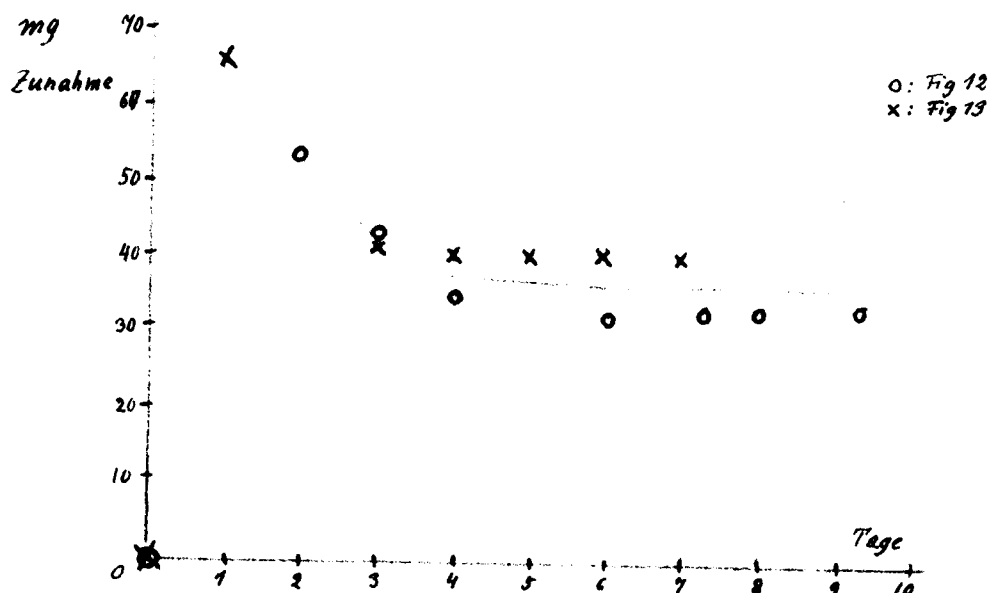


Fig. 14. Zusammenfassung beider Figuren 12 und 13.

Man sieht, nach einem anfangs wahrscheinlich nicht völlig von der Wägung aufgefundenen Maximum strebt die Kurve einem Minimum zu, das ungefähr auf halber Höhe des Maximums liegt.

Dass die Gleichgewichtslage, die hier am Schluss durch eine gerade Linie angezeigt wird, nur eine scheinbare, ein Minimum ist, zeigt die folgende Figur 15, die den letzten Teil der dreiteiligen Tabelle 60 wiedergibt; zur Deutlichkeit werden wieder die alten Massstäbe benutzt.

Das erste starke Fallen des Gewichtes ist offensichtlich durch Wasserabgabe zu erklären, das Wasser war wohl unmittelbar vorher während der Entnahme von Einwagen angezogen worden. Dass diese feinkörnigen Niederschläge sehr hygroskopisch sind, ist auf Seite 59 schon erwähnt, (20) war sehr feinkörnig.

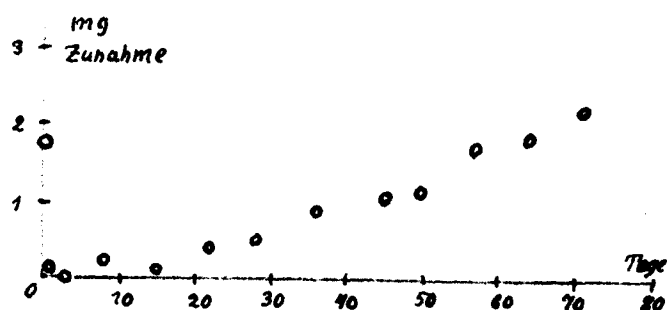


Fig. 15. Gewichtsänderungen des zweiten Restes (1,2463 Gr.) von (20), gehalten in  $H_2S$  ( $P_2O_5$ ), in mg je 1 Gr. Sulfid. Das Minimalgewicht diente als Bezugsgewicht.

Ich bespreche jetzt jenen Teil der Arbeit, der am mühsamsten war und doch die geringsten Ergebnisse brachte: die Versuche, in denen das Sulfid mit Schwefelwasserstoff unter etwas erhöhtem Druck in Gegenwart von Phosphorpentoxyd behandelt wurde, also wiederum in der Trockne.

Zu dem Zweck wurde folgender Apparat zusammengestellt, s. Fig. 16. D ist ein Druckgefäß, das mit Quecksilber zum grossen Teil gefüllt ist; ein Niveaugefäß N und ein Schlauch S (Luftpumpenschlauch eingenäht) geben den Druck; am Masstab M werden die Höhen beider Quecksilberflächen direkt abgelesen. Durch eine Verbindungsstelle L wird der Druck dem Inneren eines nicht angeschmolzenen Druckrohrs R weitergegeben, in welchem sich

die Schiffchen mit dem Phosphorpentoxyd und dem Sulfid befinden. V bildet einen Verschluss, der aus Gummi-stopfen, Klammer und Schraube besteht.

Wollte man wägen, so wurde das Niveaugefäß gesenkt, der Verschluss V geöffnet, das Schiffchen herausgenommen und in das Wägegglas geschoben. Das Quecksilber

wurde vor der Wirkung des Schwefelwasserstoffs durch Aufgiessen einer Schicht Olivenöl geschützt. In diesem Apparat wurden die Sulfide (150, 151) mit Schwefelwasserstoff unter Überdruck behandelt.

Die Arbeitsweise war besonders am Anfang recht umständlich und zeitraubend, zunächst dadurch, dass das Einfüllen des Schwefelwasserstoffs nicht so einfach war: es musste jedesmal die Verbindung L, die aus Gummischlauch und Drahtligaturen bestand, auseinandergenommen werden, D und R einzeln mit Schwefelwasserstoff gefüllt, das Rohr R wieder neu eingeschoben und mit neuen Ligaturen versehen werden. Bis 20 Mal im ganzen wurde die Verbindung gelöst und wieder hergestellt. Eine Hauptschwierigkeit war noch, dass der Apparat durchaus den Druck nicht halten wollte. Der Kork und der Ver-

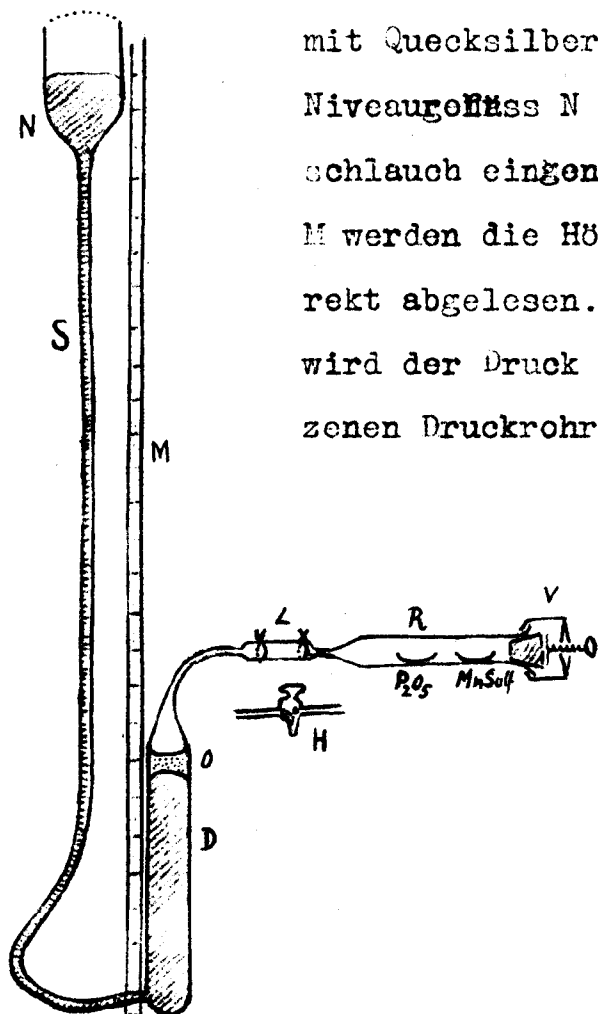


Fig. 16. Druckapparat.



bindungsschlauch mussten eingefettet werden, was ich zugunsten sauberer Arbeit lieber unterlassen hätte (das Schiffchen sollte rasch ins Wägegias kommen und musste an der eingefetteten Stelle vorbei). Der Verbindungsschlauch L wurde erneuert, indem er durch zwei übereinander gezogene Gummischläuche ersetzt wurde. Das Olivenöl bewährte sich nicht, es wurde schwarz (offenbar von kolloidal gelöstem HgS); ich entfernte es und ersetzte es durch Vaselineöl, vorher einmal damit ausspülend; Vaselineöl hat sich gut bewährt, es zeigte sich keine Spur von Trübung weder des Öls noch der Quecksilberfläche. Der Apparat hielt jedoch Schwefelwasserstoff-Gas nicht so gut wie Luft (vielleicht wirkte der H<sub>2</sub>S durch das Vaseline, mit welchem eingefettet wurde, auf den Gummi); zur Verdeutlichung gebe ich einen Blindversuch:

a) Luft: bei einem Überdruck von beinahe 3 Atm. (261,4 - 49,7 cm Hg) stieg das Quecksilber im Druckgefäss D nur um 0,8 cm nach 14 Stunden; hierauf:

b) H<sub>2</sub>S: Ohne die Verbindung L zu öffnen, nur den Verschluss V abnehmend, füllte ich nun mittels eines in R eingeführten Glasrohrs das Gefäss D mit Schwefelwasserstoff. Nach dem Verschliessen und einem 23-stündigen Stehen bei beinahe 2 Atm. Überdruck (175,0 - 39,1 cm Hg) war das Quecksilber unten um 2,5 cm gestiegen. Alle Ableisungen fielen in den breiten cylindrischen Teil des Druckrohrs. Bei <sup>der</sup>Luft-Füllung hätte das Quecksilber bei 3 Atm. in 23 Stunden um etwa 1,2 cm steigen sollen, statt 2,5 bei nur 2 Atm. Überdruck. Am rascheren Steigen des Quecksilbers ist wohl die chemische Beschaffenheit des Schwefelwasserstoffs schuld.

An Blindversuchen allein sind mit Luft 7, mit Schwefelwasserstoff-Füllung 3 gemacht worden. Die Hauptveranlassung hierzu waren die vielen Unglücksfälle, die mit dem Apparat passierten. Im ganzen gab es deren 7, aber es gelang dennoch das Sulfid (150) vor ihnen im Grossen und Ganzen zu retten: 3 Mal wurde allerdings ein wenig von dem Sulfid über den Rand des Schiffchens ins Rohr R verschüttet, verursacht durch Erschütterung beim Zudrehen der Drahtligaturen mit der Zange. Hierauf wurde nun an das Rohr R der Dreiweghahn H (Fig. 16) angeschmolzen, so dass das Einfüllen des H<sub>2</sub>S durch den Hahn einfach war und die Verbindung L in Ruhe gelassen werden konnte; im übrigen aber wurde die Ligaturenstelle L belassen, um die Beweglichkeit dem Rohre R nicht ganz zu nehmen. Ich befestigte an der

Wand ein Brett und liess den ganzen Teil L und R darauf ruhen; ich band das Hahnkücken jedesmal fest, da es einmal in die Höhe gesprungen und Öl ins Rohr R eingetreten war. Auf diese Art konnte ich die Störungen und mehrfachen Brüche des Apparates für die Zukunft vermeiden. Sie waren alle bei den Beobachtungen des Präparates (150) vorgekommen. Bei den Druckversuchen mit (151) zeigte sich dafür eine andere Unbequemlichkeit: der Apparat hielt nicht so gut den Druck: 8 Mal war ich genötigt den Druck zur Nacht bei (151) auf 1 Atm. Überdruck abzuschwächen, da es zweifelhaft war, ob der Apparat vom Abend bis zum nächsten Morgen noch halten werde, es war sehr wahrscheinlich, dass Quecksilber oder Öl ins Rohr R gelangte. Allerdings erfolgte das Aufsteigen des Quecksilbers im Gefäss D während derselben Schwefelwasserstoff-Einfüllung immer langsamer, womit ich rechnen durfte; Ausnahmen waren sehr selten.

Es sind nun zwar blos 2 Sulfidproben mit Schwefelwasserstoff unter erhöhtem Druck untersucht worden, aber auch diese beiden Beobachtungsreihen bestanden aus über 350 meist dreifachen Abzählungen.

Bevor ich die Tabellen und Figuren der beiden Sulfidproben (150, 151) gebe, will ich kurz die Frage berühren, wie gut die Qualität des Schwefelwasserstoffs im Druckapparat war. Mit dem über (150) gehaltenen Schwefelwasserstoff machte ich nur eine Probe, indem ich den  $H_2S$ , nach 11-tägigem Halten im Apparat, über gesättigter  $CaCl_2$ -Lösung auffing und mit  $NaOH$  absorbierte. Da hierbei 90 Vol.-% absorbiert wurden, nahm ich an, dass der Schwefelwasserstoff ziemlich lange im Apparat gehalten werden kann, ohne eine Veränderung zu erleiden, und dass mein Schwefelwasserstoff immer hochprozentig gewesen sei. Bei (150) gab es nur einen Fall, wo der Schwefelwasserstoff noch länger, nämlich 14 Tage im Apparat unerneuert blieb, in allen übrigen Fällen wurde er kürzere Zeit im Apparat gehalten als jene 11 Tage, nach welchen die Prüfung gemacht wurde. Als nun aber zur Remontenzeit der Schwefelwasserstoff beim andern Sulfid (151) einmal einen vollen Monat im Apparat blieb, beunruhigte mich das doch etwas, ich machte eine Prüfung und fand nur  $\frac{1}{3}$  Absorption, also nur  $\frac{1}{3} H_2S$ . Das war eine unangenehme Überraschung und ich machte nun die Untersuchungen häufiger. Ich vereinfachte sie aber, indem ich den Schwefelwasserstoff über gesättigtem Schwefelwasserstoff-Wasser auffing statt über Calciumchlorid-Lösung, im übrigen jedoch ebenso mit Natriumhydroxyd absorbierte. Den unabsorbierten Rest versuchte ich zu verbrennen in den 2 Fällen, wo er beträchtlich war;

es gelang in beiden Fällen, im ersten Fall (Rest 65 %) verbrannte er mit schwachem Knall, im zweiten (Rest 40 %) mit starkem Knall. Ich habe es nicht quantitativ untersucht, jedenfalls ist dadurch Wasserstoff als sehr wahrscheinlich nachgewiesen. Nun erhält der Schwefelwasserstoff der Kipp-Apparate bekanntlich immer etwas Wasserstoff. Mir scheint es jedoch sehr möglich, dass hier der Schwefelwasserstoff den Schwefel im Apparat, etwa an den Gummi abgibt und Wasserstoff nachbleibt. Dass es nicht bloß unreiner Schwefelwasserstoff war, unrein schon beim Einfüllen, beweist am besten eine sehr deutlich zutage tretende Proportionalität zwischen der Zeit des Haltens im Apparat und dem Betrag der Zersetzung. Ich gebe alle Prüfungen des Schwefelwasserstoffs:

Tab. 62.

Zersetzung des  $H_2S$  im Druckapparat.

Wie lange im Apparat gehalten	Unabsorbierter Rest	Bemerkungen
1 Tag:	ca. 15 %	Jener $H_2S$ , der nach einem Tage 15 % Verunreinigungen aufwies, war wahrscheinlich etwas nachlässig gefüllt worden: es war der letzte Füllversuch mit dem Druckapparat vor Entnahme der letzten Einwage zur Analyse, es handelte sich um Aufbewahrung des Präp. vor der Analyse, nicht um Feststellen einer Zunahme unter dem Einfluss von $H_2S$ bei Überdruck.
4 Tage:	3 %	
5 "	5 "	
11 "	10 "	
16 "	10 "	
24 "	40 "	
31 "	65 "	

Die Schwefelwasserstoff-Prüfung bezieht sich natürlich auf lauter verschiedene Füllungen. Es erscheint somit erwiesen, dass der Schwefelwasserstoff sich langsam aber sicher im Druckapparat mit der Zeit zersetzt hat. Ich gebe nun die Wägedaten der Sulfide.

Man sieht aus der folgenden Figur 17 (zu Tab. 63): die Kurve verläuft so, dass man ihr den Druckwechsel garnicht anmerkt. Sie erinnert im Kleinen an Fig. 10 (S. 72), ist aber flacher. An der Stelle, wo die Kurve (Fig. 17) durch 2 Vertikalstriche getrennt ist, konnten keine Gewichtsunterschiede verfolgt werden, da hier das früher erwähnte Verschütten (s.S. 79; 0,023 g) erfolgte, doch wurde das Halten unter Druck hier noch nicht unterbrochen, während der mit " $H_2S$  1 Atm." bezeichnete Teil jene Zeit darstellt, wo infolge der Hauptbrüche der Apparat zeitweilig unbenutzbar war und das Sulfid unter gewöhnlichen  $H_2S$ -Druck gestellt werden musste, einmal sogar auf 33 Stunden in Luft (statt  $H_2S$ ) gehalten werden musste.

Tab. 63.

Gewichtsänderungen von Mal zu Mal des in  $H_2S$  neben  $P_2O_5$  unter erhöhtem Druck des  $H_2S$  gehaltenen Sulfids (150). Minimalgewicht 1,849 g; nach 22 Stund. Trocknen wurde zum ersten Male gewogen.

Gewicht	Getrocknet	entspr. Gewichts- Änderung	Druck	
	22 Stunden:	-	1 Atm. + 67 bis 63 dann + 89 bis 87 cm Hg	
	64 "	- 94,5 mg	1 " + 93 " 80 " "	
	46 "	- 49,2 "	1 " + 94 " 85 " "	
	126 "	- 56,5 "	1 " + 95 " 83 " "	
1,849 Gr.	87 "	- 0,3 "	1 " + 96 " 84 " "	
	103 "	+ 1,1 "	1 " + 97 " 83 " "	
	46 "	- 0,3 "	1 " + 127 " 118 " "	
	48 "	+ 1,1 "	1 " + 128 " 121 " "	
	47 + 48 + 25 St.	+ 0,6 "	1 " + 127 " 118 " "	
	1 Tag:	- 0,7 "	1 "	
	25 Stunden:	+ 0,2 "	1 "	
	13½ "	+ 0,3 "	1 "	
	33 "	+ 0,3 "	1 "	Luft !
	17 "	0 "	1 "	$H_2S$
	25 "	- 0,1 "	1 "	"
	55 "	+ 0,5 "	1 "	"
	60 "	+ 0,4 "	1 "	"
	95 "	+ 0,5 "	1 " + 129 bis 120 cm Hg	
	176 "	+ 0,5 "	1 " + 129 " 119 " "	
	110 "	- 0,3 "	1 " + 129 " 118 " "	
	165 "	+ 0,5 "	1 " + 130 " 118 " "	
	336 "	- 0,1 "	1 " + 130 " 118 " "	

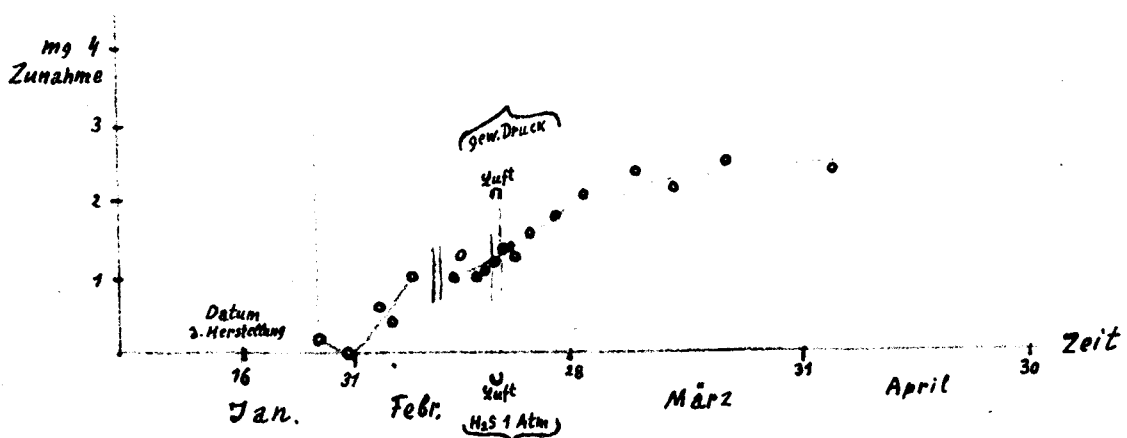


Fig. 17. Sulfid (150) neben  $P_2O_5$  in  $H_2S$  bei gew. und Überdruck. Die Zunahme ist auf das Gramm Sulfid angegeben, als Bezugsgewicht diente das Minimalgewicht.

Glatte gingen die Beobachtungen mit dem Sulfid (151). In beiden Fällen wurde wie früher jede Gewichtsänderung aus 4 Wägungen berechnet.

Tab. 64.

Sulfid (151), Minimalgewicht 5,1760 g; gehalten neben  $P_2O_5$  in  $H_2S$  unter Überdruck des  $H_2S$ . Die Gewichtsänderungen sind fortlaufend von Mal zu Mal gegeben, die erste Wägung erfolgte nach 316 St. Trocknen, die erste Gewichtsänderung trat nach weiteren 337 St. Trocknen zutage.

Gewicht	Getrocknet	entsprech. Gewichtsänderung	Druck
	316 Stund.:		1 Atm. + 73 bis 62 cm Hg
	337 "	- 816,2 mg	1 " + 74 " 64 " "
5,1760 g	184 "	- 107,1 "	1 " + 73 " 67 " "
	75 "	+ 0,4 "	1 " + 74 " 72 " "
	93½ "	+ 1,0 "	1 " + 72 " 70 " "
	146 "	+ 3,6 "	1 " +74, dann 129-117 " "
	72 "	+ 1,0 "	1 " + 130 bis 118 cm Hg
	746 "	+ 2,3 "	1 " + 130 " 117 " "
	148½ "	+ 0,8 "	1 " +128, 68, 130-120 "
	376 "	+ 0,3 "	1 " +130-120, 62, 28 "
	104 "	+ 0,1 "	1 " + 130 bis 120 cm Hg
	573 "	+ 1,2 "	1 " + 130 " 120 " "
	113 "	+ 0,4 "	1 " + 130, 70, 120 " "

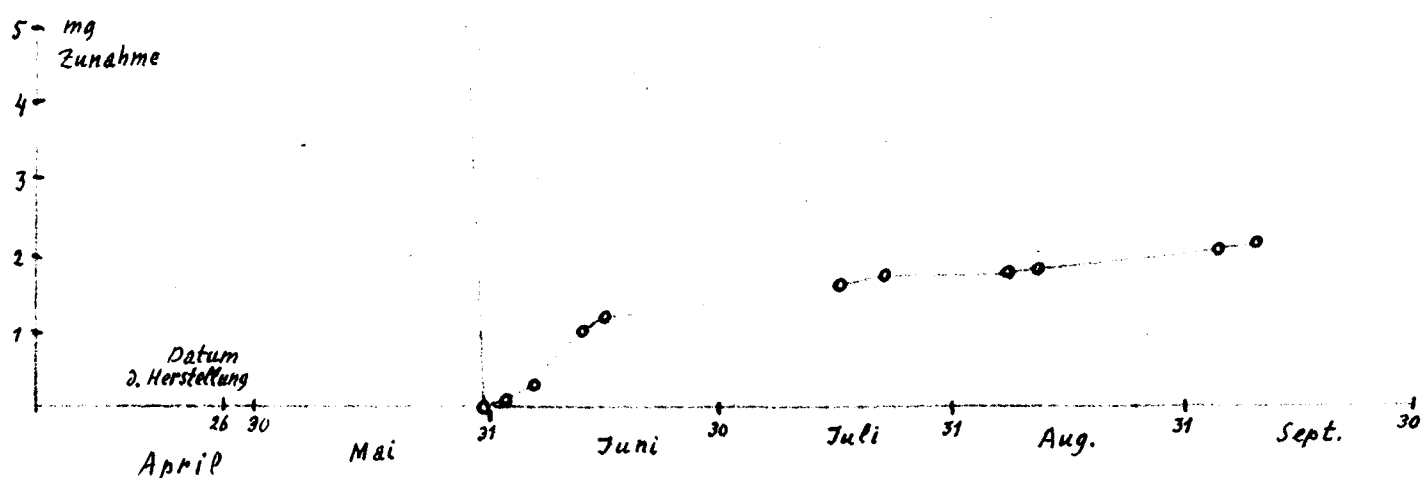


Fig. 18. Sulfid (151) neben  $P_2O_5$  in einer  $H_2S$ -Atm. bei  $H_2S$ -Überdruck gehalten, die Zunahme ist je Gramm Sulfid gegeben, als Bezugsgewicht diente das Minimalgewicht.

Vergleicht man die beiden neuen Kurven mit den alten (Fig. 9-11, S. 71-74), so sieht man u.a.: je grösser die Menge des Sulfids und je

höher der Druck ist, um so langsamer wird das Minimalgewicht erreicht. (152), Fig 11, wurde bei gewöhnlichem Druck gehalten, es waren aber 5 Gramm; (150) hatte keine vollen 2 Gramm, wurde aber bei erhöhtem Druck gehalten. Die Erreichung des Minimums erfolgte in beiden Fällen annähernd gleich schnell. Bei (151), das sowohl 5 Gramm wog, als auch bei Überdruck gehalten wurde, dauerte die Erreichung des Minimums sehr lange. Das legt den Gedanken nahe, ob es nicht vielleicht mit der nachherigen Steigerung ähnlich ist: je höher der Druck, um so langsamer erfolgt auch die Gewichtszunahme, so dass die Erreichung des Gleichgewichts bei erhöhtem Druck viel mehr Zeit erfordern würde; hat das Sulfid jedoch bei gewöhnlicher Temperatur schon einen Schwefelwasserstoff-Druck, so ist eine solche Annahme allerdings unwahrscheinlich. Dass eine grössere Menge Sulfid bei gewöhnlichem Druck (Halten bei 1 Atm.  $H_2S$ ) eine langsamere Gewichtszunahme zeigt, trifft nicht zu: gerade (152) zeigte die rascheste Steigerung trotz seines grössten Gewichtes (5 Gramm). Diese Beobachtung lässt die Frage entstehen, wie weit eine Einwirkung der Luft (Oxydation) die Steigerung mitbeeinflussen konnte bei allen diesen Wägungen. Diese Frage ist bereit einmal (S. 69) für einen bestimmten Fall eher im negativen Sinne beantwortet worden. Hier will ich jedoch 3 kleine Beobachtungen anführen, die den Einfluss des Luftzutritts wahrscheinlich machen:

a) Wie erwähnt, musste<sup>de</sup> Sulfid (150), das die übrige Zeit immer in Schwefelwasserstoff gehalten wurde, wegen der Brüche des Apparates einmal 33 Stunden an der Luft gehalten werden, und zwar in einem geschlossenen Wägegias. Es hatte nach dieser Zeit 0,3 mg zugenommen; trocken war es schon längst geworden.

b) Während des Ausführens jener Serie von 170 Wägungen, die die Ermittlung der zweckmässigsten Art des Wägens zum Ziele hatte, wurde mehrfach beobachtet, dass das Wägegläschen mit dem noch nicht trocknen Sulfid an Gewicht zunahm, wenn es an der Luft stehen blieb. Erwähnt war, dass das Wägegläschen von innen beschlug. Die Gewichtszunahme bei Pröp. (147) war ungefähr der Zeit proportional, die das Sulfid im Wägegläschen bei der Wage gestanden hatte und zeigte sich nicht mehr, als ein Beschlag sich nur in geringer Menge bildete oder garnicht mehr auftrat. Ich gebe die Wägungen in etwas veränderter Reihenfolge, um die Proportionalität der Zunahme mit der Zeit des Stehens bei der Wage deutlich zu machen:

Tab. 65.

Zunahmen des Sulfids (147) beim Stehen neben der Wage im geschlossenen Wägegias. Die Angaben der Zeit vgl. Tab. 57, S. 70.

Nr. der Wägungen	Ob e. Beschlag entstand. war	Gestanden im Wägegias neben der Wage	Zunahmen
2a und 2b	ja	(nach 48 St. in $H_2S$ ): 12 Min. b/Wage	+ 0,3 mg
1a " 1b	"	" 38 " " " 40 " " "	+ 0,8 "
3a " 3b	"	" 22 " " " 1 St. 20 M. "	+ 1,1 "
4a " 4b	etwas Beschlag	" 22 " " " 1 St. "	0 "
4b u. 4c	" "	noch 35 Min. "	0 "
5a und 5b	kein Beschlag	" 22 " " " 1 St. 10 M. "	0 "
5b u. 5c	" "	noch 7 St. "	0 "
6a und 6b	" "	" 24 " " " 50 Min. b/ "	0 "
7a und 7b	" "	" 14½ " " " 1 St. 20 M. "	+ 0,1 "
8a " 8b	" "	" 46 " " " 20 Min. b/ "	0 "
9a " 9b	" "	" 32 " " " 15 " " "	+ 0,1 "
10a " 10b	" "	" 39½ " " " 25 " " "	0 "
11a " 11b	" "	" 23 " " " ½ Stunde "	0 "
13a " 13b	" "	" 45 " " " 45 Min. b/ "	0 "

c) Die dritte Beobachtung bezieht sich auf das Sulfid (152), s. Tab. 59 (S. 73). Da sich noch immer gegen Ende der Beobachtungen ziemlich grosse Zunahmen zeigten (z.B. 2,0 und 2,8 mg, Tab. 59), so wollte ich erfahren, ob nicht ein Teil der Zunahme durch Oxydation (Luft) bedingt ist. Daher achtete ich bei den letzten 5 Wägungen auf Folgendes: 1) ich führte die Wägung so rasch als möglich aus, steckte dann das Schiffchen so rasch als nur möglich in das Glasrohr zurück, leitete auch unverzüglich Schwefelwasserstoff durch; 2) ich leitete jeden Tag von neuem Schwefelwasserstoff durch das Rohr, erneuerte also den Schwefelwasserstoff, ohne dabei das Schiffchen zur Wägung jeden Tag herauszunehmen. Tatsächlich verringerten sich die nun folgenden Zunahmen merkbar (Tab. 59: + 0,6 0,5 0,6 0,4 0,2 mg). Bei früheren Wägungen hatte ich auf besonders beschleunigtes Wägen und sehr häufiges Erneuern des Schwefelwasserstoffs nicht so sorgfältig geachtet.

Eine Wirkung der Luft ist also zum Teil möglich. Die Hauptzunahme am Anfang der Kurven jedoch ist ganz entschieden dem Schwefelwasserstoff (nicht der Luftwirkung) zuzuschreiben: die Niederschläge schluckten den Schwefelwasserstoff geradezu auf.

Lassen sich nun irgendwelche allgemeine Annahmen über die Wirkung des Schwefelwasserstoffs auf das Sulfid machen? Kaum. Es kann bloß Folgendes gesagt werden:

a) Schwefelwasserstoff und Trockenmittel (Phosphorpentoxyd) bewirken wohl ziemlich ausnahmslos ein allmähliches Zunehmen des Gewichts der Sulfid-Präparate. Allerdings muss zuerst das Feuchtig-

keitswasser dem Sulfid durch Trockenmittel entzogen werden.

b) Schwefelwasserstoff unter Überdruck hat viel weniger Gewichtszunahme verursacht als Schwefelwasserstoff bei gewöhnlichem Druck.

c) Die Korngrösse des Sulfids ist ohne Einfluss auf die Grösse der Gewichtszunahme: (150) war grob-, (151) - feinkörnig; beide zeigten unter Überdruck nur geringe Zunahme. (147) war sehr fein, (148) - fein, (152) - mittel, alle drei Präparate gaben starke Gewichtszunahmen mit Schwefelwasserstoff unter gewöhnlichem Druck, die stärkste gab das Sulfid mittlerer Korngrösse (152).

d) Die Korngrösse spielt eine grosse Rolle bei Reaktionen, die an der Oberfläche vor sich gehen. Da die Korngrösse hier ohne Einfluss ist, so ist die Reaktion der Schwefelwasserstoff-Aufnahme keine bloss an der Oberfläche vor sich gehende, sondern betrifft das Innere, die Zusammensetzung des Sulfids, die ich nun bespreche.

#### D. Die Zusammensetzung des roten Mangansulfids.

Bei den Analysen bestimmte ich das Mangan als Sulfat. Ich oxydierte die Einwage des Sulfids in einem ganz kleinen Kölbohen mit konzentrierter Salpetersäure, die ich durch ein eingehängtes Trichterchen tropfenweise zufügte, verdünnte mit Wasser und liess die Lösung über einem ganz kleinen Flämmchen gelinde stossen. Nachdem nach etwa einer Stunde der Schwefel sich zusammengeballt hatte und die Flüssigkeit klar geworden war, filtrierte ich durch ein ganz kleines Filterchen, kochte die im Kölbochen absichtlich zurückgelassene Hauptmenge des Schwefels mit Wasser aus und überzeugte mich durch Abdampfen des Waschwassers in einem Platinschälchen, durch Glühen und meist sogar Wägen des Schälchens, dass das Auswaschen beendet war. Durch Abdampfen mit konz. Schwefelsäure (Glühen im Doppeltiegel) bestimmte ich das Mangan als Mangansulfat. Dagegen hat Fischer /3/ das Mangan als Pyrophosphat bestimmt.

Den Schwefel versuchte ich zunächst durch Oxydation mit ammoniakalischem Wasserstoffperoxyd zu bestimmen. Es misslang, da sich  $MnO_2$  ausschied, welches das  $H_2O_2$  katalytisch zersetzte, es wurde viel  $H_2O_2$  verbraucht (80 statt der berechneten 10-15 ccm einer 5 %-igen Lösung für eine Einwage von 0,4159 g Sulfid), aber nur ein Teil des Sulfids war oxydiert worden.



Ich oxydierte nun den Schwefel immer mit Bromwasser. Eine Säure wandte ich dabei nicht an, da ich ein Entweichen von Schwefelwasserstoff bei stürmischer Reaktion befürchtete, obgleich Jordis und Schweizer /6/ Bromwasser und Säure anwandten und gefunden hatten, dass Schwefelwasserstoff nur bei der Oxydation der Eisensulfide mit Bromwasser und Säure entweichen kann und dass man zur Vorbeuge dessen einen Tropfen Brom an der Wandung des Oxydationsgefäßes langsam hinabrollen lassen soll, dann gehe auch bei den Eisensulfiden nichts als Schwefelwasserstoff verloren; auch Fischer /3/ benutzt Bromwasser und Säure. Meine Bestimmungsart hatte den Nachteil, dass die Oxydation lange dauerte (einige Tage bis etwa 2 Wochen); ich konnte den Verlauf durch Erwärmen (auf etwa 60°) abkürzen, tat das auch manchmal, das verbrauchte aber mehr Brom. Nach dem Vertreiben des Broms wurde das entstandene  $\text{SO}_4$  wie üblich als Bariumsulfat bestimmt.

Einmal wandte ich Ammoniak und Bromwasser an. Die Oxydation verlief sichtbar rascher, aber die Flüssigkeit hatte sich im oberen Teil nach 2 Tagen Stehen entfärbt und ein wenig  $\text{MnO}_2$  (braune Flocken) war ausgeschieden. Durch mehr Brom gelang es das  $\text{MnO}_2$  wieder in Lösung zu bringen, aber die erhaltene Menge  $\text{BaSO}_4$  war entschieden zu wenig, ich habe daher die Zahl (38,28 % S) in die Tabelle 69, S. 92, beim Sulfid (148) garnicht eingetragen. Ammoniak und Bromwasser ist also gleich ammoniakalischem Wasserstoffperoxyd nicht zu empfehlen, das Ammoniak wirkt auf das Brom ein, es entsteht  $\text{NH}_4\text{Br}$ ,  $\text{N}_2$  und etwas Hypobromit und das wirksame Brom wird verdünnt.

Den W a s s e r s t o f f oder  $\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$  zu bestimmen verursacht Schwierigkeiten. Völker /8/ fand, dass beim einfachen Glühen das Sulfid eine ansehnliche Menge Schwefel verlor. Er glühte daher das Sulfid mit getrocknetem Bleicarbonat, eine Methode, die sich u.a. bei Classen /19/ findet. Ich habe mit  $\text{PbCO}_3$  keine guten Erfahrungen gemacht, z.B. gab ein Blindversuch beim Trocknen des Bleicarbonats nach dem zweiten Glühen noch 5,8 mg Zunahme im  $\text{CaCl}_2$ -Rohr, nach dem dritten noch 6,7 mg. Eine andere Reihe Blindversuche sollte untersuchen, ob das Trocknen des Bleicarbonats in einem Kohlensäurestrom möglich ist. Die Versuchsreihe umfasst 9 Glühungen und 15 Wägungen und ergab, dass nach jedem Glühen das  $\text{CaCl}_2$ -Rohr 8 - 12 mg zunahm, das kam wohl daher, dass die aus dem Kipp-Apparat kommende Kohlensäure chlorwasserstoffhaltig war, der Chlorwasserstoff wirkte auf das  $\text{PbCO}_3$  und es wurde Wasser nachgebildet. Auch nach dem Einschalten

einer Waschflasche mit Wasser zum Zurückhalten des Chlorwasserstoffs verschwand das Zunehmen nicht, war aber bedeutend weniger geworden, nämlich 2 mg. Beim Trocknen des Bleicarbonats im getrockneten Luftstrom ging es schon besser. Die Einzelheiten dieses vielfachen Glühens und Wägens übergehe ich. Bessere Ergebnisse hatte ich mit einem Gemisch von Bleioxyd und Bleisuperoxyd, eine bekannte Methode, die für die Wasserbestimmung in Sulfiden empfohlen wird /19/. Jordis und Schweizer wenden Bleisuperoxyd allein an, /6/. Ich machte noch schliesslich 2 Blindversuche mit dem Sulfid (20), die zum Zweck hatten auszuprobieren, welcher Stoff besser ist,  $PbCO_3$  oder  $PbO + PbO_2$ . Es erwies sich hierbei, dass es bei beiden Stoffen auf dasselbe hinausläuft, und dass man dieselben, Ergebnisse erhält, wenn man, besonders das Bleicarbonat, bis zur starken Rötung verglüht (das bewirkt bei einiger Vorsicht noch lange kein Schmelzen des entstandenen Bleioxyds). Dass das Chlorcalciumrohr nach wiederholtem Glühen gar keine Gewichtszunahme mehr zeigte, liess sich nicht erreichen; es wurden vor jeder Bestimmung Blindversuche gemacht und nach dem Hauptversuch (das erste Glühen des Sulfids mit der Bleiverbindung) wurde zur Prüfung noch einmal geglüht und das Calciumchloridrohr wieder gewogen; diese Versuche zeigten, dass im Durchschnitt bei 10 Minuten Glühen 1 mg Wasser aufgenommen wurde. Dieser Betrag wurde jedesmal genauer festgestellt, er musste von der erhaltenen Wassermenge abgezogen werden, meistens waren es ca. 2 mg, die abgezogen werden mussten, da das erste Glühen des Sulfids etwa 20 Min. dauerte. Nach der Verbrennung erwies es sich jedesmal, dass das rote Sulfid völlig in Grün übergegangen war.

Aus dem obigen über die Analysen gesagten ist es klar, dass die Bestimmungen des Wasserstoffs (oder des  $H_2 + H_2O$ ) nicht dieselbe Genauigkeit hatten wie besonders die Manganbestimmungen. Man kann das von ihnen auch nicht erwarten. Völker /8/ hat wohl noch alle drei Bestimmungen ausgeführt, aber Fischer /3/ hat sich meist mit der Mangan- und der Schwefelbestimmung begnügt, manchmal sogar mit der Manganbestimmung allein.

Ich habe also in allen Fällen das Mangan als Mangansulfat bestimmt (Oxydation des Sulfids mit konz.  $HNO_3$ , Abrauchen mit  $H_2SO_4$ ), den Schwefel mit Bromwasser ohne Säure- oder Alkalizusatz zu  $SO_4$  oxydiert und als  $BaSO_4$  gewogen, den Wasserstoff (oder  $H_2 + H_2O$ ) bestimmte ich durch Verglühen des Sulfids teils mit getrocknetem Bleicarbonat, teils mit einer getrockneten Mischung von Bleioxyd und Blei-

peroxyd, wobei das entwickelte Wasser in einem Chlorcalciumrohr aufgefangen wurde und Kontrollglühversuche vor und nach der Bestimmung sich als notwendig erwiesen und gemacht wurden.

Ich gebe nun die Analysen und zwar der Übersichtlichkeit wegen in kleineren einigermaßen zusammengehörenden Gruppen. Zum Vergleich und zur Ergänzung ist die Tabelle 43 (S. 45) einzusehen. Die in der Tabelle 43 fehlenden Präparate (1, 3, 4, 5, 20) sind auf den Seiten 7-9, 11, 12, 50, 54, 55, 75-77 behandelt worden.

Tab. 66.

Analysen der Vorversuche.

Versuch Nr.:	1	3	4	5
Einwage f.d. Mn-Best.	0,3139	0,3673	0,4008	0,3990
erhalten g $\text{MnSO}_4$ :	0,5333	0,6189	0,6670	0,6741
Einwage f.d. S-Bestimm.	0,3171	0,2561	0,2509	0,2533
erhalten g $\text{BaSO}_4$ :	0,8839	0,6803	0,6826	0,6796
Einw. f.d. $\text{H}_2$ -(+ $\text{H}_2\text{O}$ ) Best.	-	0,7513	-	-
erhalten g $\text{H}_2\text{O}$	-	0,0410	-	-
% Mn	61,80	61,28	60,53	61,46
% S	38,29	36,50	37,38	36,86
% $\text{H}_2$	-	0,61	-	-
Summe der Prozente:	100,09	98,39	97,91	98,32
Atomzahl S auf 1,000 At. Mn	1,061	1,021	1,058	1,028
" H auf 1,000 At. Mn	-	0,543	-	-
Wie das Präp. gewaschen wurde nach d. Herstell.	Mit $\text{H}_2\text{S}$ -Wasser, dann Alkohol, an der Luft <sup>2</sup> ohne abzuschleimen			
Worin es gehalten wurde vor der Analyse	in Luft neb. $\text{CaCl}_2$	in Alkohol	in Luft	neben $\text{CaCl}_2$
Wieviel Tage nach d. Herstell. es analys. wurde:	ca. 12 Tage	ca. 2 Tage	ca. 12 Tage	ca. 9 Tage

Man sieht, die Schwankungen in der Zusammensetzung sind zu gross. Schuld daran sind nicht Analysenfehler, sondern Herstellungsfehler. Man hätte:

- entweder gut vor der Wirkung der Luft schützen sollen,
- oder den etwa mit ausgeflockten Schwefel abschleimen sollen (durch rasches Dekantieren mit  $\text{H}_2\text{S}$ -Wasser), was den Vorteil mit sich brächte, das Präparat in einheitlicher Korngrösse für die Analyse zu verwenden. Bei den Analysen der folgenden Tabelle 67 ist diese Forderung (b) berücksichtigt worden, während die weitere Tabelle 68 die Wirkung der Berücksichtigung der ersten Forderung (a) zeigt.

Ausserdem zeigt der Vergleich von (3) mit (1, 4, 5), dass der Alkohol tatsächlich einen Teil des überschüssigen Schwefels extrahiert hat. Zu bemerken ist noch, dass die Anzahl der Molekel  $H_2$  (oder  $H_2S$ ,  $H_2O$ ) auf 1 Atom Mangan die Hälfte der angegebenen Atomzahl H (s. die Tab. 66-69) betragen würde.

Tab. 67.

Analyse von in Luft und  $N_2$  gehaltenen, abgeschlammten, meist grobkörnigen Präparaten (vgl. Tab. 43, S. 45).

Versuch Nr.:	136	137	138	141	142	143	144
Einwage f.d. Mn-Best.:	0,4908	0,3178	0,2731	0,2275	0,3107	0,3232	0,2922
erhalt.g $MnSO_4$ :	0,8437	0,5454	0,4703	0,3921	0,5342	0,5567	0,4936
Einw.f.d.S-Best.:	0,4979	0,2020	0,1935	0,2896	0,2012	0,1940	0,1936
erh. g $BaSO_4$ :	1,3186	0,5456	0,5205	0,7727	0,5368	0,5207	0,5128
Einw.f.d.H-Best. (oder $H_2 + H_2O$ ):	-	0,7156	0,5856	-	-	-	1,8290
erhalt. g $H_2O$ :	-	0,0285	0,0062	-	-	-	0,0215
% Mn	62,53	62,43	62,63	62,69	62,53	62,65	61,44
% S	36,38	37,10	36,95	36,65	36,65	36,87	36,39
% H	-	0,45	0,12	-	-	-	0,13
Summe der % %:	98,92	99,98	99,70	99,34	99,18	99,52	97,96
Atome S auf 1 At. Mn:	0,997	1,018	1,010	1,002	1,004	1,008	1,015
Atomzahl H auf 1 Atom Mn:	-	0,389	0,103	-	-	-	0,117
Wie gewaschen nach der Herstellung:	Mit $H_2S$ -Wasser dekantiert, abgeschlammmt, dann mit ausgekochtem, rasch gekühltem (bei 137 unter $N_2$ gekühltem) Wasser nachgewaschen.						
Worin gehalten vor d. Analyse:	$N_2$ (2 T) Luft (4 Tage)	$N_2$ (2 T) Luft (5 Tage)	in $N_2$	$N_2$ (10 Tage), Luft (30 Tg)	in $N_2$	in $N_2$	in $N_2$
Wieviel Tage nach d. Herstell. analysiert	hergest.: 7 Tage, getrock.: 6 Tage	Mn, S: 2 Tage	2-4 Tage	40 Tage	hergest.: 2 Tage, getrock.: 2 Tage	2 Tage	2 Tage

Die Übereinstimmung ist schon merkbar besser, also eine Wirkung des vorhergehenden Abschlammens. Von diesen Präparaten waren (136) und (besonders) (141) die dunkelsten (braun, s. Tab. 43, S. 45). Sie ergaben fast genau das Verhältnis:  $S : Mn = 1 : 1$ , also fehlen wohl in der Zusammensetzung dieser Präparate (SH)-Gruppen und das Sulfid ist  $(MnS)_x$ . Die Kristalle (136, 141) waren sauber und sehr gross. Die reinsten Kristalle (ohne schwarze Punkte) hatte (143), das aber etwas mehr Schwefelüberschuss in der Zusammensetzung zeigte: 1,008 Atome. Man kann nicht sagen, dass die dunkelbraunen Kristalle allgemein einen geringeren Schwefelüberschuss enthielten, wie das

anfangs schien (auch Völker /8/ findet, dass das dunklere Präparat mehr Mn, weniger S enthält): meine Präparate (137, 138) waren dunkler als (142, 143), Tab. 43, S. 45, und zeigten doch mehr (grössere Atomzahlen) Schwefel. (144) mit seinem geringen Mangangehalt fügt sich nicht ganz in diese Reihe, lässt sich aber hier noch am besten einordnen. Es war jenes Präparat, das von allen die stärkste Wirkung auf Bleipapier ausübte, und ich nahm Einwagen zur Analyse so früh als nur möglich, sobald die Substanz abwägbare war. Ich wollte erfahren, ob die Zusammensetzung des Sulfids gleich bei Beginn, möglichst rasch nach der Herstellung, eine andere ist, besonders solange das Sulfid noch Schwefelwasserstoff ausscheidet. Die Analyse verneint das: die Prozente an Mangan und Schwefel sind zwar geringer, aber das Verhältnis: Atome Mangan / Atome Schwefel ist durchaus kein auffallend anderes. (144) war ausserdem viel feinkörniger, als die übrigen Präparate dieser Serie (Tab. 67). Auch ist aus den Analysen kein hervortretender Unterschied zu ersehen zwischen den Sulfidproben, die an der Luft, und jenen, die in Stickstoff gehalten worden waren. Die folgende Tabelle 68 zeigt, dass kurzes Halten in Schwefelwasserstoff-Gas bei gewöhnlichem Druck (1 Atm.  $H_2S$ ), sofern das Präparat ziemlich grobkörnig ist, ferner, dass auch langes Halten in Schwefelwasserstoff unter Überdruck - fast gar keine Änderung der Zusammensetzung bewirkt, einerlei ob nun das Präparat im letzteren Falle (Schwefelwasserstoff unter Überdruck) fein- oder grobkörnig war. Auch das Waschen unter Schutz gegen die Wirkung der Luft (in einer Schwefelwasserstoff-Atmosphäre), das bei den Präparaten der folgenden Tabelle 68 zur Anwendung kam, hat die Menge des Schwefels nicht auffallend erhöht, ebensowenig hat dies das Fortfallen des früher angewandten Abschlemmens bewirkt: ohne Abschlemmen konnten sich kleine Ausscheidungen von freiem Schwefel beim Sulfid vorfinden und die Schwefelmenge erhöhen, Aber trotz allen diesen Umständen ist die Vergrösserung der Menge Schwefel gegen früher (Tab. 67, Seite 90) sehr gering, wenn auch nicht direkt abzuleugnen.

Die weitere Tabelle 69 zeigt das Ergebnis langer Schwefelwasserstoff-Behandlung bei gewöhnlichem Druck (1 Atm.  $H_2S$ )

Tab. 68.

Analysenergebnisse der nicht abgeschlemmten, kurze Zeit in  $H_2S$  bei gew. Druck (1 Atm.  $H_2S$ ) und lange Zeit unter  $H_2S$ -Überdruck neben  $P_2O_5$  gehaltenen Sulfidproben.

Versuch Nr.	145	146	150	151	
Einwage f. d. Mn-Best:	0,2387	0,2872	0,496	0,4513	0,3043
erhalten g $MnSO_4$ :	0,4075	0,4899	0,5981	0,7766	0,5242
Einwage f. d. S-Best:	0,2027	0,2084	0,2003	0,2163	0,3098
erhalten g $BaSO_4$ :	0,5457	0,5559	0,5396	0,5833	0,8428
Einw. f. d. H (+ $H_2O$ )-Best.	0,5300	0,3696	0,5014	2,0072	1,7400
erhalten g $H_2O$ :	0,0071	0,0043	0,0070	0,0003	0,0012
% Mn:	62,10	62,04	62,23	62,59	62,66
% S:	36,98	36,84	37,00	37,03	37,36
% H:	0,15	0,13	0,16	0,00	0,01
Summe der Prozente:	99,23	99,01	99,38	99,62	100,03
Atome S auf 1 At. Mn:	1,020	1,016	1,018	1,014	1,021
Atome H auf 1 At. Mn:	0,132	0,114	0,137	0,00015	0,00067
Wie d. Präp. gewaschen	Mit $H_2S$ -Wasser in $H_2S$ als Schutzgas gegen die				
wurde nach d. Herst.	Luftwirkung. Nicht abgeschlemmt.				
Worin es gehalten wur-	in $H_2S$ neben $P_2O_5$		in $H_2S$ neben $P_2O_5$ bei er-		
de vor d. Analyse	bei 1 Atm. $H_2S$		höhtem Druck		
Wieviel Tage nach d.	Mn, S: 5 T.	25-29	79-86	H: 157	H: 158
Herstell. analysiert:	H: 15 Tage	Tage	Tage	Mn, S: 138 Tage	

Tab. 69.

Ergebnisse der Analysen feinkörniger, meist lange mit  $H_2S$  in Gegenwart von  $P_2O_5$  bei gewöhnlichem Druck (1 Atm.  $H_2S$ ) behandelten Sulfidproben.

Versuch Nr.:	20	147	148	152	
Einwage f. Mn-Best	0,4615	0,2989	0,3067	0,3093	0,2727
erhalt. g $MnSO_4$ :	0,7117	0,5039	0,5117	0,4823	0,4452
Einwage f. S-Best:	0,2637	0,2002	0,2247	0,1856	0,3843
erhalt. g $BaSO_4$ :	0,8168	0,5694	0,6461	0,5724	1,1606
Einw. f. H-Best:	2,0874	1,7079	1,0202	0,5030	2,0892
erh. g $H_2O$ :	0,0212	0,0180	0,0081	0,0115	0,0022
% Mn:	56,10	61,34	60,68	56,72	59,39
% S:	42,54	39,06	39,50	42,36	41,48
% H:	0,11-0,12	0,09		0,26	0,01
Summe der % % :	98,75	100,49	100,27	99,34	101,13
At. S auf 1 At. Mn	1,299	1,091	1,114	1,279	1,196
At. H auf 1 At. Mn	0,110-0,115	0,079	0,080	0,246	0,235
Wie gewaschen	m/dest. $H_2O$	Mit $H_2S$ -Wasser in $H_2S$ als Schutzgas gegen			
nach d. Herst.	0/Schutz-gg	die Wirkung der Luft; nicht abgeschlemmt.			
	Luft, ohne				
	abzuschleim.				
Worin gehalten	20 Monate un-	In einer $H_2S$ -Atmosphäre neben $P_2O_5$ bei			
vor d. Analyse	ter d. Lösg, 5	gewöhnlichem Druck (1 Atm. $H_2S$ )			
	Tage Luft, 16				
	Tage $H_2S$				
Wieviel Tage					
nach d. Herst.	629-637	Mn, S: 177, Mn, S: 191	109-122	224-228	
analysiert		H: 198			

Feinkörnigkeit und lange andauernde Behandlung mit Schwefelwasserstoff bei gewöhnlichem Druck - das sind die beiden treibenden Ursachen für das Auftreten hohen Schwefelgehalts. Um dies recht deutlich zu machen, gebe ich noch eine kleine Zusammenstellung:

Tab. 70.

Hoher Schwefelgehalt, durch Feinkörnigkeit und lange Schwefelwasserstoff-Behandlung verursacht:

Versuch Nr.:	146	152	148	20	147
Korn	recht grob	mittel bis fein	fein	fein	sehr fein
Wieviel Tage nach d. Herst. analysiert	26	224	113-122	615 unt.d. Lösg.+ 22 Tg. trocken	177, 191
Atomzahl S auf 1 At. Mn	1,016	1,064	1,196 1,279	1,299	1,091 1,114

Die Darstellung der Analysenergebnisse ist nicht völlig befriedigend. Es ist durchaus nicht ausgemacht, dass dem bei der Analyse erhaltenen Wasser nur Wasserstoff im Bestande des Sulfids entspricht, kein ursprünglich vorhandenes Wasser. Die Gelehrten sind sich hierüber nicht einig. Fischer /3/ sagt, das Sulfid sei nicht immer wasserfrei, aber es verliere schon alles Wasser an der Luft. Demgegenüber sagen Jordis und Schweizer /6/, dass "in allen Sulfiden, auch den getrockneten, konstitutives Wasser gefunden wurde" (gemeint sind wohl nur die auf nassem Wege dargestellten, sodann getrockneten Sulfide), sie finden ja gerade im konstitutiven Wasser den Grund der Zersetzlichkeit des Sulfids durch Extraktionsmittel für Schwefel. Das konstitutive Wasser der Sulfide sei die Ursache, dass überhaupt Schwefel und vorzugsweise bei höherer Temperatur gelöst wird, da ja die Zersetzung mit der Dampfspannung des Wassers steigen müsse; die Sulfide verhielten sich gegen Extraktionsmittel verschieden, je nach dem sie nass oder trocken extrahiert werden; feuchtes Mangansulfid wurde von Schwefelkohlenstoff und Benzol zersetzt, das trockne von Schwefelkohlenstoff nicht; Feuchtigkeit hielten Jordis und Schweizer dabei durch ein auf den Kühler aufgesetztes Calciumchlorid-Rohr fern. Immerhin wird man vielleicht doch zur Annahme hinneigen, das Fischer /3/ mit seiner Behauptung recht hat, das Sulfid verliere alles Wasser an der Luft. Auch meine letzte Wasserstoff-Bestimmung (Tab. 69, Sulfid 152) ergab eine fast völlige Abwesenheit von Wasser. Es steht einem frei, die gefundenen Wassermengen direkt als

Wasser anzugeben, z.B.:

Tab. 71.

Umrechnung einiger Analysenergebnisse in  $H_2O$  statt H.

Nr.:	3	137	138	144	145
% $H_2O$ :	5,46	3,98	1,06	1,18	1,34
Summe der % %:	103,24	103,51	100,64	99,01	100,42

Die Resultate (die Summe der Prozente) sind meist schlechter, als die in den Tabellen 66-69 angegebenen; ich unterlasse weitere Rechnungen. Sorgfältiger kann man rechnen, wenn man die dem Schwefelüberschuss entsprechende Menge Wasser als H (gemeint ist HS) berechnet und den Rest als  $H_2O$  einsetzt. Ich habe ein Beispiel berechnet: (145), vgl. Tab. 68.

Gefunden	62,10 % Mn
"	36,98 " S
erhalten 1,34 % Wasser, wovon 0,42 % $H_2O$ dem überschüssigen S (als SH gedacht) entsprechen, berechnet als H:	0,05 " H
bleiben 1,34 - 0,42 % $H_2O$ als Wasser:	0,92 " $H_2O$
Summe:	100,04 %

Ich halte jedoch diese Art der Berechnung der Analysen für unangebracht, auch wenn sie die Ergebnisse (besonders die Summe der Prozente) z.B. bei den Sulfiden (137, 138, 144) verbessert, und zwar hauptsächlich deswegen, weil es analytisch nicht möglich ist, den H- oder  $H_2O$ -Gehalt mit derselben zuverlässigen Genauigkeit zu bestimmen, wie den Schwefel und besonders das Mangan. Ich habe daher in allen Analysentabellen das gefundene Wasser restlos auf Wasser berechnet, nicht so, wie ich das in der Tab. 71 und weiter für das Sulfid (145) gab, die blös Beispiele einer anderen Wiedergabe der Analysenergebnisse sein sollen. Bei meiner Darstellung (Tabellen 66-69: alles gefundene Wasser als H berechnet) kommt ein Fehlbetrag an 100 % in der Summe der Prozente häufiger vor als ein Überschuss. Vielleicht enthielten die Präparate geringe Mengen an  $SO_4$ ; Jordis und Schweizer /6/ fanden im rosa Mangansulfid nach dem Trocknen etwa 1 %  $SO_4$ . Ich habe keine  $SO_4$ -Bestimmung ausgeführt, es ist schwierig, eine kleine Menge  $SO_4$  neben viel S wirklich genau zu bestimmen. Jordis und Schweizer kochten zu dem Zweck das Sulfid in einem Kohlenstaubrestrom mit überschüssigem Bariumchlorid und bestimmten den Rest des Bariums im Filtrat, also nach einer Differenzmethode, die keine ge-



nauen Werte liefern kann. Wie wäre also die Zusammensetzung des roten Mangansulfids chemisch zu formulieren? Ich möchte da zunächst auf eine auffallende Tatsache verweisen. Vergleicht man den durch die Analyse festgestellten Überschuss an Schwefel (Überschuss im Vergleich mit der Formel  $MnS$ ) mit der Zunahme je Gramm Sulfid, die sich insgesamt beim Halten des Sulfids in Schwefelwasserstoff neben Phosphorpentoxyd bei gewöhnlichem Druck (1 Atm.  $H_2S$ ) bei den 3 längere Zeit untersuchten Proben ergeben hatte, so ergibt sich Folgendes:

Tab. 72.

Die Zunahme im  $H_2S$  und der S-Überschuss.

Nr.	148	147	152
Wie lange in $H_2S$ gehalten:	3½ Monate	5½ Monate	7 Monate
In dieser Zeit erfolgte Zunahme je Gramm Sulfid:	7,0 mg	11,8 mg	19,3 mg
S-Überschuss in Atomen auf 1 Mol. $MnS$ lt. Analyse:	0,2-0,28	0,09-0,11	0,06
Abweichen der Summe der Prozente von 100	¼ % mehr (?)	0,4% mehr	1,10-1,64% weniger
Korn des Präparats	fein	sehr fein	mittel bis fein

Je grösser also die Zunahme im Schwefelwasserstoff war, um so geringer ist bei der Analyse der Schwefelüberschuss. Bei (152) liesse sich noch die starke Zunahme durch die Einwirkung der Luft erklären (Oxydation), man sieht das am Fehlbetrag in der Summe der Prozente, bei den beiden anderen Sulfiden ist eine solche Erklärung nicht möglich.

Zur Orientierung in einigen etwa möglichen Formeln für das Sulfid, gebe ich noch eine Tabelle für theoretische Möglichkeiten:

Tab. 73.

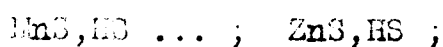
Prozente und Atomverhältnisse für theoretische Annahmen.

Formel:	$H_2Mn_3S_4$	$H_2Mn_6S_7$	$H_2Mn_8S_9$	$H_2Mn_9S_{10}$	$H_2Mn_{60}S_{61}$	$(MnS)_x$
% Mn:	55,85	59,28	60,19	60,51	62,73	63,14
% S:	43,47	40,36	39,53	39,25	37,23	36,86
% H:	0,68	0,36	0,28	0,25	0,04	-
Summe der % %:	100,00	100,00	100,00	100,01	100,00	100,00
Atome S auf 1 At. Mn:	1,333	1,166	1,125	1,111	1,017	1,000
Atomzahl H auf 1 At. Mn:	0,667	0,332	0,250	0,222	0,034	0

Vergleicht man mit dieser Tabelle die Analysentabellen 66-69, so kann man, unter Übergangung der Tabelle 66, sagen, dass im allgemeinen die Sulfide der Tabelle 67 in ihrer Zusammensetzung ziemlich nahe der Formel  $\text{MnS}$  entsprechen, das wäre die Formel für die grobkörnigen, ohne Schutz gegen Luft gewaschenen Sulfide. Dass (144) einen Sonderfall darstellt, war bereits gesagt. Von den übrigen Sulfiden der Tabelle 67 ist (137) seines Schwefel-Überschusses wegen den Sulfiden der Tabelle 68 ähnlich. Die Sulfide dieser Tabelle 68 nun könnten etwa der Formel  $\text{H}_2\text{Mn}_{60}\text{S}_{61}$  entsprechen (s. Tab. 73), das wäre nun keine einfache Formel; sie liesse sich auch nicht sicherstellen, da die Analysen einen Überschuss von einem Atom Schwefel auf nur annähernd 60 Atome Mangan ergeben. Es ist aber sehr möglich, dass man es hier mit einem Gemenge zu tun hat, und zwar kämen auf eine Molekel  $\text{H}_2\text{Mn}_6\text{S}_7$  (die Annahme von Prof. Landesen /1/) etwa zehn Molekel  $(\text{MnS})_6$ . Wenn sich nun aber für diese Sulfide wenigstens eine Annahme (die eben genannte Formel) machen lässt, so ist man bei den Analysen der Tabelle 69 ganz auf Vermutungen angewiesen: die Ergebnisse schwanken stärker als jene der Vorversuche (Tab. 66) und der Überschuss an Schwefel ist gross, aber durch keine Formel auszudrücken.

Es bleibt noch ein paar Worte zu sagen über die Befunde anderer Forscher. Fischer /3/ findet für das ganz grobkörnig dargestellte, aus abgeschwächt essigsaurer Lösung erhaltene rote Mangansulfid die Formel  $\text{MnS}$  (63,24 % Mn statt 63,14). Das deckt sich mit meinen Analysen der grobkörnigen, ganz dunklen Proben (136, 141). Aber Fischer hatte vorher das Sulfid mit Schwefelkohlenstoff extrahiert, was, wie früher (SS. 49-52) gesagt, die Zusammensetzung des Sulfids ändern kann. Auch Antony und Donnini /5, 20/ extrahieren mit Schwefelkohlenstoff und finden nachher, dass das rosa Mangansulfid genau die Formel  $\text{MnS}$  hat, ebenso das hieraus gewonnene grüne Sulfid. Rosa und grün seien verschiedene Modifikationen und zwar seien beide kristallin. Auch Clermont und Guiot /13/ finden, dass rosa und grün verschiedene Modifikationen seien, sie weisen nach, dass beim Übergang rosa - grün kein Sauerstoff verbraucht wird, dass also, falls das rosa ein Sulfid ist, das grüne gleichfalls eines sein muss, kein Oxysulfid, wie Muck /2/ meinte. Demgegenüber nimmt Berthelot /11/ in der Zusammensetzung des Sulfids Sulfhydrat-Gruppen an; er sagt etwa:

Übrigens bin ich überzeugt, dass Mn und Zn ... auch eine gewisse Proportion von Sulfhydraten der löslichen Sulfide bilden:



den Sulfhydraten der Alkalien vergleichbar. Diese Sulfhydrate wären allmählich zersetzbar (unter dem Einfluss des Wassers) in  $\text{H}_2\text{S}$ , welcher sich auflöst, und Metallsulfid, welches ausfällt".

Diese Bemerkung ist wertvoll, weil sie zeigt, wie Berthelot den komplizierten Charakter der Sulfide einschätzte. Aber die Bemerkung über die Zersetzbarkeit der Sulfhydrate durch Wasser dürfte nicht stimmen, da gerade mein Präparat (20), das die meiste Zeit unter der Lösung verbracht hatte (S. 12), den grössten Schwefelüberschuss aufwies (Tab. 69, S. 92), ohne auch nur irgendwelche Spuren einer äusserlich wahrnehmbaren Schwefel-Ausscheidung zu zeigen.

Zum Schluss erwähne ich noch ganz kurz die Analysenergebnisse von Jordis und Schweizer /6/, die sich zwar auf das rosa Sulfid beziehen, aber trotzdem mit meinen Resultaten die grösste Ähnlichkeit zeigen. Sie finden, dass <sup>da</sup>Mangansulfid getrocknet etwas mehr Schwefel und weniger  $\text{SO}_4$  enthält als feucht, in Summe kommen 1,0069 Atome Schwefel auf 1 Atom Mangan beim trocknen Sulfid, beim feuchten jedoch 1,0150 S auf 1 Mn. Die Wasserbestimmung ergab 3,10 % Gewichtsverlust, davon 2,42 % Wasser, hierauf (grün geworden) enthielt das Präparat mehr Mangan als Schwefel (in Atomen).

---

Es ist also nicht gelungen, zu scharfen Ergebnissen, etwa einer klar ausgedrückten chemischen Formel des roten Mangansulfids zu gelangen. In diesem Sinne ist die Arbeit unbeendet geblieben. Mir scheint, man könnte noch Folgendes festzustellen suchen:

a) ob das feinkörnige Sulfid, das bei raschem Schwefelwasserstoffstrom und möglichst geringer Menge an freier Essigsäure entsteht, dieselbe Zusammensetzung hat wie das grobkörnige, das, am Boden entstehend, langsam wächst. Das liesse sich vielleicht feststellen durch äusserst sorgfältiges Vermeiden des Luftzutritts bei allen Operationen, durch Waschen in einer Schwefelwasserstoff-Atmo-

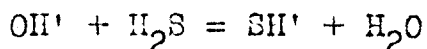
sphäre sowie Trockenbehandlung mit Schwefelwasserstoff, ferner durch Abschlemmen und hierdurch bewirktes Trennen der verschiedenen Korngrössen, endlich durch Analysen der entstandenen einheitlichen Proben von unter sich stark verschiedener Korngrösse. Es ist möglich, dass wir dann keine Gemenge mehr finden. Die Einheitlichkeit der Analysenergebnisse von (136, 141) ist gerade dem Abschlemmen zu verdanken. Leider sind feinkörnige Präparate in viel höherem Masse störenden Einflüssen ausgesetzt, denn grobkörnige.

b) Auch wäre es wünschenswert durch sorgfältige mikroskopische Beobachtungen festzustellen, ob die Sulfidkristalle direkt von innen heraus Schwefelwasserstoff ausscheiden. Ich beobachtete nämlich bei (148), dass grössere gelbe Täfelchen, die vorher ganz einheitlich ausgesehen hatten, während der mikroskopischen Beobachtung dann gepunktet erschienen ( $H_2S$ -Gasbläschen?). Bei den vielen mikroskopischen Beobachtungen ist dies mein einziger, nicht einmal völlig verbürgter Fall.

c) Der gefundene grosse Überschuss an Schwefel bei den feinkörnigen, lange mit Schwefelwasserstoff behandelten Präparaten könnte folgende Dauerversuche veranlassen: Lösungen oder trocknes Sulfid werden mit Schwefelwasserstoff gesättigt, in mehrere Glasröhrchen eingeschmolzen und je eines nach 1, 2 ... Jahren analysiert. Man kann auf diese Weise vielleicht nicht die Zusammensetzung ermitteln, wohl aber die Richtung, in welcher hier die chemischen Veränderungen stattfinden, und das ist doch von grosser Wichtigkeit.

Vielleicht lässt sich schon aus meinen Versuchen ein Geringes gerade über diese Richtung sagen, in der hier die chemischen Veränderungen erfolgen; ich wähle hierzu die eigenartigen Gewichtsschwankungen, denen das Präparat (20) unterworfen war, nachdem es an der Luft neben Calciumchlorid ausgetrocknet worden war und dann in Schwefelwasserstoff neben Phosphorpentoxyd gebracht wurde (Fig. 12-14, S. 76-77). Dass sich die Kurve fast genau wiederholte, nimmt ihr viel vom Charakter des Zufälligen. Die anfängliche rasche Zunahme ist recht nahe das Doppelte von dem, was später konstant bleibt. Ich nehme nun zur Erklärung an, das Sulfid enthalte einen Teil als  $MnS \cdot HS$  wie Berthelot /11/ meint. Dieses HS habe sich während des Haltens an der Luft neben  $CaCl_2$  durch die Wirkung der Luft in HO verwandelt wobei das Sulfid braun wurde. Ich setze es der Einwirkung des  $H_2S$

aus, das Sulfid wird wieder rot: HO wird in HS verwandelt:



das entstandene Wasser geht nicht als konstitutives Wasser in die Molekel des Mangansulfids ein, sondern wird von dem danebenbefindlichen Trockenmittel ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ) absorbiert, was jedoch nicht augenblicklich erfolgen kann, sondern etwas Zeit beansprucht; bis zur erfolgten Absorption bleibt das Wasser als hygroskopisches Wasser am Sulfid haften, so dass die beobachtete Gewichts Zunahme durch das Molekulargewicht des aufgenommenen  $\text{H}_2\text{S}$  ausgedrückt werden kann: 34 Gewichtseinheiten Zunahme. Allmählich wird das Wasser vom Trockenmittel aufgenommen, 18 Gewichtseinheiten (Mol.-Gew. des  $\text{H}_2\text{O}$ ) gehen fort, 16 Gewichtseinheiten Zunahme bleiben. Also erst erfolgte eine Zunahme, die sich dann auf die Hälfte verringert und nun konstant bleibt, wie das die Kurven (Fig. 12-14, S. 76-77) zeigen. Dass die tatsächlich beobachtete Zunahme nicht ganz das doppelte der späteren bleibenden Zunahme zeigte, widerlegt meine Annahme keineswegs, denn erstens ist es unwahrscheinlich, dass der Augenblick meiner ersten Wägung mit dem tatsächlichen Maximum des Gewichtes zusammenfällt, zweitens kann das Aufsaugen des entstandenen Wassers durch das Trockenmittel schon beginnen, bevor die Umwandlung des Sulfids durch den Schwefelwasserstoff (Verwandlung alles OH in SH) ganz zu Ende gekommen ist.

Bei einer kleinen rechnerischen Nachprüfung der Wahrscheinlichkeit meiner Annahme ist es sicherer die bleibende Restzunahme (Tab. 61 und Fig. 12-14, Seite 76-77, der Abschluss der Kurve: die Gerade, welche der Abscissenachse parallel läuft) zur Grundlage der Berechnung zu nehmen, nicht etwa die anfängliche Zunahme, die vielleicht nicht den Maximalpunkt trifft. Da nun bei meiner Vermutung die bleibende Zunahme die Hälfte der anfänglichen darstellt (der Sauerstoff hat das halbe Atomgewicht des Schwefels), so gelangt man leicht zu der Berechnung, dass im ersteren Falle (Fig. 12) etwa  $6\frac{1}{2}\%$ , im zweiten (Fig. 13) etwa 8 % Schwefel im Mangansulfid (20) als SH-Gruppe vorhanden sein müssten. Zieht man diese Menge von den gefundenen 42,5 % Schwefel ab (Tab. 69, S. 92) und berechnet die nachbleibende Atomzahl S : Mn, so erhält man immer noch einen Schwefelüberschuss (1,10 Atome S auf 1 Atom Mn bei  $6\frac{1}{2}\%$  S; 1,06 bei 8% S). Ein Überschuss des Mangan-Äquivalents hätte meiner Vermutung etwas mehr Schwierigkeiten bereitet, so jedoch gewinnt sie an Wahrscheinlich-

keit.

Immerhin ist es nur eine Annahme, wenn auch, wie gezeigt, durchaus keine unwahrscheinliche, und ich schliesse die Arbeit mit den Worten von Jordis und Schweizer:

" Jedenfalls entsprechen die Sulfide nicht der Formel  $\text{MeS}$ , sondern sind viel verwickelter zusammengesetzt. "

---

## E. E r g e b n i s s e .

1) Zur Darstellung des roten Mangansulfids ist langandauern- des Einleiten von Schwefelwasserstoff bei 60° C. in eine Lösung fol- gender Zusammensetzung zu empfehlen: 0,05 Mole Manganacetat + 0,4 Mole streng neutralen Ammoniumacetats + 0,05 Mole Essigsäure je Li- ter. Wünscht man einen grobkörnigen Niederschlag, so ist ein lang- samer Schwefelwasserstoff-Strom anzuwenden, bei feinkörnigem - ein möglichst rascher Strom.

2) Alkohol zersetzt<sup>des</sup> Mangansulfid bei langer Behandlung be- reits in der Kälte.

3) In Abwesenheit von Trockenmitteln nimmt das Gewicht des Sulfids ständig zu, einerlei ob es in Luft oder Stickstoff dabei gehalten wird.

4) In den meisten Fällen dunstet das Sulfid Schwefelwasser- stoff ab, welcher ein dicht darüber gelegtes Bleiacetatpapier schwärzt.

5) Getrocknetes Mangansulfid nimmt an Gewicht zu, wenn man es in einer Schwefelwasserstoff-Atmosphäre neben einem Trockenmittel ( $P_2O_5$ ) hält. Ein geringer Überdruck des Schwefelwasserstoffs ver- ursacht hierbei eher eine Verlangsamung der Gewichtszunahme, vergli- chen mit jener durch Schwefelwasserstoff bei Atmosphärendruck verur- sachten Zunahme.

6) Die ganz dunklen (braunen) grobkörnigen Sulfidproben haben die Zusammensetzung  $MnS$ . Etwas mehr Schwefel, als dieser Formel entspricht, nämlich 1,02 Atome S auf 1 Atom Mn, zeigten Sulfidpro- ben, die kurze Zeit in einer Schwefelwasserstoff-Atmosphäre bei ge- wöhnlichem Druck oder längere Zeit bei einem Überdruck des Schwefel- wasserstoffs darin neben Phosphorpentoxyd gehalten wurden. Bedeu- tend mehr Schwefel, bis 1,3 Atome S auf 1 Atom Mn, zeigten Sulfid- proben, die längere Zeit mit Schwefelwasserstoff trocken (neben  $P_2O_5$ ) bei Atmosphärendruck behandelt worden waren, besonders wenn das Präparat feinkörnig war. Das weist auf das Auftreten von Hydrosul- fid ( $SH_2$ ) im Bestande des feinkörnigen roten Mangansulfids hin.

F. L i t e r a t u r .

- /1/. A. Mickwitz und G. Landesen, Zur Kenntnis der Bildung des grünen Manganosulfides, Z. anorg. u. allg. Ch. 131 (1923), 101-118, vgl. bes. 117-118.
- /2/. Gmelin-Kraut, Handbuch der anorganischen Chemie, 7. Aufl. Band 3, Teil 2, (1908), S. 273-278, 1106-07; bes. 275.
- /3/. В.М.Фишеръ, Журн. Р.Ф.-Х. О. 46 (1914) II, 1481 ff. (auch C. 1915 I, 1106).
- /4/. J.C. Olsen und W.S. Rapalje, nur nach J. 1904, 709 und C 1905 I 426 bekannt.
- /5/. Abegg-Auerbach, Handbuch der anorganischen Chemie, Band 4, Teil 2, S. 720-725; bes. 720, 722.
- /6/. Ed. Jordis und Eug. Schweizer, Z. ang. Ch. 23 (1910), 588 ff.
- /7/. H. de Senarmont, Ann. Chim. Phys. [3], 30 (1850), 140.
- /8/. A. Völker, Lieb. Ann. 59 (1846) 35 ff. Eigens über das Sulfid SS. 39-40.
- /9/. F. Klockmann, Lehrbuch der Mineralogie 1922, 368 und 312.  
Groth und Mieleitner, Mineralogische Tabellen 1921, 16, 18, 146  
Rammelsberg, Mineralchemie 2. Aufl. II 1875, 52, 53. Erstes  
Heft 1886, 157; 2. Erg.-Heft 1895, 27.
- /10/. A. Murlot, Ann. Chim. Phys. [7], 17 (1899), 548. Abegg /5/, S. 720/ erwähnt Baubigny und Senarmont /7/ als Darsteller künstlichen Alabandins, die angeführte Literaturstelle (Senarmont /7/) bezieht sich jedoch hauptsächlich auf amorphes Sulfid, kristallines wird nur nebenbei erwähnt. Von künstlichem Alabandin spricht Senarmont garnicht.
- /11/. Berthelot, Ann. Chim. Phys. [5], 4 (1875), 186-205; bes. 187, 203, 204. Die Zahlen im Text sind jedoch nach Abegg /5/ gegeben.
- /12/. L. Moser und M. Behr, Z. anorg. u. allg. Ch. 134 (1924), 56.
- /13/. Ph. de Clermont und H. Guiot, Ann. Chim. Phys. [5], 12 (1877), 111-119; bes. 119.
- /14/. Al. Classen Massanalyse 1912, S. 138.
- /15/. E. Merck, Die Prüfung der chemischen Reagentien auf Reinheit, 3. Aufl. 1922, S. 221, 223.
- /16/. Sture Lövgren, Z. anal. Ch. 64 (1924), 465.
- /17/. O. Ruff und B. Hirsch, Z. anorg. u. allg. Ch. 150 (1924), 96-97
- /18/. O. Binder, Z. analyt. Ch. 47 (1908), 144.
- /19/. A. Classen, Ausgewählte Methoden der analytischen Chemie, Bd. 2 1903, S. 85, 86.
- /20/. U. Antony e P. Donnini, nur nach J. 1893, 536 und Ber. 26 (1893) Ref. 575 bekannt.
- /21/. F. Muck, Ber. 4 (1871), 446.
- /22/. A. Villiers, Ann. Chim. [9], 5 (1916), 109-157.



# G. V e r z e i c h n i s s e .

## 1. F i g u r e n - Verzeichnis.

Nr.	Seite	
1	14	Kolben und Wasserbad zum Fälln des Mangansulfids mittels $H_2S$ .
2	19	Ausgefallene Menge Mn in Abhängigkeit von der Tempera-
3	22	tur und der freien Essigsäuremenge.
4	23	Ausgefallene Menge Mn in Abhängigkeit vom Essigsäure-
5	24	Zusatz.
6	26	Ausgefallene Menge Mn in Abhängigkeit vom Ammoniumacetat-
		Zusatz.
7	28	Ausgefallene Menge Mn bei paralleler Steigerung der Man-
		ganacetat- und Essigsäure-Konzentration.
8	67	Das Glasrohr zum Halten des Sulfids in einer $H_2S$ -Atmo-
		sphäre bei gew. Druck neben einem Trockenmittel.
9	71	Gewichtsänderungen des Sulfids (147)
10	72	" " " (148) gehalten
11	74	" " " (152) in einer
12	76	" " " (20) $H_2S$ -Atmo-
13	76	" " " " sphäre
14	77	" " " " bei gew.
15	77	" " " " Druck.
16	78	Druckapparat.
17	82	Gewichtsänderungen des Sulfids (150) } gehalten in
18	83	" " " (151) } $H_2S$ bei
		Überdruck.

2. Übersicht der T a b e l l e n mit Seitenangabe.

Nr.	Seite	
1	16	Ausgefallene Menge und Farbe des Sulfids in Abhängigkeit von der Fällungstemperatur.
2	17	" " " " " " "
3	17	" " " " " " "
4	17	" " " " " " "
5	18	" " " " " " "
6	18	" " " " " " "
7	19	" " " " " " "
8	20	Ausgefallene Menge und Farbe des Sulfids in Abhängigkeit von der Menge der freien <u>Essigsäure</u> .
9	20	" " " " " " "
10	21	" " " " " " "
11	21	" " " " " " "
12	21	" " " " " " "
13	22	" " " " " " "
14	22	" " " " " " "
15	23	" " " " " " "
16	23	" " " " " " "
17	24	" " " " " " "
18	24	" " " " " " "
19	26	Ausgefallene Menge und Farbe des Sulfids in Abhängigkeit vom <u>Alkaliacetat</u> -Zusatz.
20	26	" " " " " " "
21	27	" " " " " " "
22	27	Ausgefallene Menge und Farbe des Sulfids in Abhängigkeit von der Manganacetat-Konzentration.
23	27	Ausgefallene Menge und Farbe des Sulfids bei konstant bleibendem Verhältnis: Mole Mn-Ac./Mole Essigsäure.
24	28	
25	29	Ausgefall. Menge und Farbe des Sulfids bei konstant bleibendem Verhältnis: Mole $\text{NH}_4$ -Ac./Mole Essigsäure.
26	29	Gleichbleibende Ausbeute an Sulfid bei wechselndem Verhältnis aller 3 gelösten Stoffe (Mn-Acetat, $\text{NH}_4$ -Acetat, Essigsäure).
27	30	Ausgefallene Menge und Farbe des Sulfids bei konstant bleibendem Verhältnis aller 3 gelösten Stoffe.
28	30	Über die Wiederholbarkeit der Versuche.
29	31	" " " " " " , die Dauer des $\text{H}_2\text{S}$ -Einleitens.
30	33	Die Wirkung der Einleitungsgeschwindigkeit des $\text{H}_2\text{S}$ auf die Farbtönung des Sulfids.

( T a b e l l e n )

Nr.	Seite	
31	34	Die Wirkung der Einleitungsgeschwindigkeit des $H_2S$ und der Temperatur auf die Geschwindigkeit des Entstehens der Niederschläge.
32	35	
33	35	Die Wirkung der Einleitungsgeschwindigkeit des $H_2S$ auf die Geschwindigkeit der Niederschlagsbildung.
34	35	Die Wirkung der Temperatur auf die Geschwindigkeit der Niederschlagsbildung.
35	36	Die Korngrösse der Niederschläge in Abhängigkeit von der
36	36	Temperatur der Behandlung mit $H_2S$ .
37	37	Die Korngrösse der Niederschläge in Abhängigkeit von der Menge freier Essigsäure.
38	38	Die grössten Niederschläge.
39	38	" " " bei 60 und 80°
40	39	Die Krustenbildung.
41	40	" "
42	42	Versuche mit Formiaten (Mn-Formiat, $NH_4$ -Form., Ameisens.).
43	45	Einzelheiten über die Darstellung der Schlussversuche. (136-152)
44	51	Die Extraktion des S (aus dem Sulfid) mittels Alkohol.
45	53	Gewichtszunahmen der Sulfide bei längerem Aufbewahren in Abwesenheit von Trockenmitteln.
46	54	Gewichtsschwankungen der Sulfide beim Halten neben Trockenmitteln.
47	54	" " " " " "
48	55	" " " " " "
49	55	" " " " " "
50	56	" " " " " Sulf.(149).
51	57	" " " " " " (145).
52	58	" " " " " " (146).
53	58	" " " " " "
54	59	" " " " " "
55	64	Wirkung des Sulfids auf darübergelegtes Bleiacetatpapier.
56	65	" " " " " Sulf.(149).
57	70	Gewichtsänderungen des in $H_2S$ bei gewöhnlichem Druck (1 Atm.) neben $P_2O_5$ gehaltenen Präparats (147).
58	71	" " " " " " (148).
59	73	" " " " " " (152).
60	75	" " " " " " ( 20).
61	76	" " " " " " "
62	81	Die Zersetzung des $H_2S$ im Druckapparat.

( T a b e l l e n )

Nr.	Seite	
63	82	Gewichtsänderungen des in $H_2S$ bei Überdruck neben $P_2O_5$ gehaltenen Präparats (150).
64	83	" " " " " (151).
65	85	Die Zunahmen des Sulfids (147) beim Stehen neben der Wa- ge im geschlossenen Wägegias.
66	89	Analysenergebnisse der Vorversuche.
67	90	Analysen der abgeschlemmten in Luft und Stickstoff ge- haltenen, meist grobkörnigen Präparate.
68	92	" " nicht abgeschlemmten, kurze Zeit in $H_2S$ bei gew. Druck oder lange Zeit in $H_2S$ bei Über- druck gehaltenen Präparate.
69	92	" " feinkörnigen, meist lange Zeit in $H_2S$ bei gew. Druck neben $P_2O_5$ gehaltenen Sulfidpro- ben.
70	93	Hoher S-Gehalt bei feinkörnigen Sulfidproben, die lange Zeit in $H_2S$ bei gew. Druck gehalten worden waren.
71	94	Umrechnung des bei der Analyse erhaltenen Wassers als % $H_2O$ (statt % H) für einige Präparate.
72	95	Die Zunahme im $H_2S$ und der S-Überschuss.
73	95	Die Prozente und Atomzahlen für theoretische Annahmen.

3. Angabe der Seitenzahlen für alle erwähnten Darstellungs-  
V e r s u c h e ( P r ä p a r a t e ) .

a. In Gruppen: Nummer 1 - 43	Seite 7, 13, 9, 59
1 - 7	" 7, 8, 9, 59
8 - 43	" 9, 13
8 - 20	" 8
21 - 38	" 8, 10
39 - 43	" 12
44 - 135	" 9, 13-43, 31, 32, 33, 37, 44, 46
119 - 135	" 41
136 - 152	" 43 ff, 44, 45, 48
136 - 144	" 48, 66
145 - 152	" 49, 66

b. Im Einzelnen:

Nummer	Seite
1	55, 56, 64, 65, 89, 90
2	50, 51, 52, 58, 59, 65
3	8, 46, 50, 51, 52, 53, 60, 61, 63, 89, 90, 94
4	53, 55, 56, 89, 90
5	51, 52, 53, 55, 56, 89, 90
6	53, 61, 62, 63, 64
7	8, 52, 58, 66, 67
8	9, 10, 44
9	-
10	9, 10
11	10
12	9, 10
13	10
14	11, 12
15	9
16	10
17	10
18	10
19	10
20	10, 11, 12, 13, 54, 59, 66, 75, 76, 77, 88, (89), 92, 93, 97, 98, 99
21	10
22	10
23	10
24	10, 11
25	10
26	10
27	10, 11
28	10
29	10
30	12
31	10
32	10
33	10, 11, 12, 13
33a	12
34	12
35	10, 13
36	10, 13
37	10, 13
38	10, 13
39	-
40	-
41	-
42	-
43	-
44	14, 16, 20, 31, 32, 34, 37
44a	31, 32, 35
45	14, 16, 20, 31, 32, 34, 37
45a	31, 32, 35
46	14, 16, 21, 31, 32, 34, 37
46a	31, 32, 35

( V e r s u c h e )

Nummer	Seite	
47	14, 16, 21, 31, 32, 34, 35, 37	
47a	31, 32, 33, 35	
47b	33, 35	
48	16, 21, 31, 33, 34, 35, 37	
48b	31, 33, 35	
49	16, 22, 31, 32, 34, 37	
49a	31, 32, 35	
50	14, 16, 22, 34, 37	
51	43, 44	
52	14, 17, 20, 35, 36	
53	14, 17, 20, 35, 36	
54	17, 21, 35, 36, 44, 46	
55	17, 21, 35, 36	
56	17, 21, 35, 36	
57	17, 22, 28, 35, 36, 37	
58	14, 17, 20, 36	
59	14, 17, 20, 36	
60	14, 17, 21, 36	
61	14, 17, 21, 32, 36, 44, 46	
62	14, 17, 21, 32, 36	
63	14, 17, 22, 28, 32, 34, 36, 37	
64	14, 17, 22, 36	
65	17, 20, 32	
66	17, 20, 32	
67	17, 21	
68	17, 21	
69	17, 21	
70	17, 22, 27, 34, 37, 39	
71	17, 22, 34	
72	22, 34, 37	
73	18, 20	
74	18, 20	
75	18, 21	
76	18, 21	
77	18, 21	
78	18, 22, 37	
79	18, 22	
80	18, 21, 26	
81	18, 21	
82	18, 22, 26, 37	
83	18, 22	
84	19, 26	
85	19, 26	
86	19, 24, 26, 40	
87	19, 24, 26, 29, 30, 38, 40	
88	15, 19, 24, 26, 32, 38, 40	
89	15, 19, 23, 26, 32, 38, 40	
90	15, 19, 32, 38	
91	15, 19, 23, 27, 29, 30, 31	
92	15, 30, 31	
93	15, 19, 24, 38, 44, 46	
94	15, 19, 23, 38, 44, 46	
95	15, 19, 24, 38, 44	
96	15, 19, 23, 29, 30, 38	
97	15, 19, 24, 29	
98	24, 27, 28, 30, 33, 39	
98a	30, 33, 39	
99	23, 27, 28, 30, 33, 39, 40	
99a	30, 33, 39	
100	24	
101	42	
102	23	
103	9, 23	
104	24	
105	9, 23, 38	
106	23, 38	
107	27	
108	27, 28, 30	
109	42	
110	42	
111	42	
112	42	

( V e r s u c h e )

Nummer	113	Seite	15, 42
	114		42
	115		15, 27, 40
	116		15, 27, 40
	117		23, 27, 29, 40, 43
	118		19, 24, 27, 29, 30, 38, 40
	119		27, 38, 40
	120		15, 24, 27, 40
	121		24, 25, 29
	122		15, 24, 25, 38
	123		15, 42
	124		28
	125		15, 42
	126		-
	127		42
	128		28, 38, 40
	129		19, 24, 29, 38, 40, 41
	130		24, 38, 40
	131		42
	132		42
	133		29, 38, 41
	134		-
	135		42
	136		43, 44, 45, 46, 47, 48, 54, 61, 63, 90, 96, 98
	137		44, 45, 46, 47, 48, 54, 61, 63, 90, 91, 94, 96
	138		45, 46, 47, 55, 62, 63, 90, 91, 94
	139		44, 45, 46
	140		45, 47, 62
	141		44, 45, 46, 54, 63, 90, 96, 98
	142		44, 45, 46, 47, 54, 63, 90, 91
	143		45, 46, 55, 63, 64, 90, 91
	144		45, 46, 47, 54, 59, 62, 63, 66, 90, 91, 94, 96
	145		45, 46, 57, 63, 64, 67, 68, 92, 94
	146		45, 46, 58, 63, 64, 66, 67, 68, 92, 93
	147		45, 46, 48, 59, 66, 68, 69, 70, 71, 72, 84, 85, 86, 92, 93, 95
	148		45, 46, 48, 59, 66, 69, 70, 71, 72, 86, 87, 92, 93, 95, 98
	149		45, 46, 47, 48, 56, 63, 64, 65
	150		45, 46, 47, 48, 70, 78, 79, 80, 81, 82, 84, 86, 92
	151		44, 45, 46, 47, 59, 70, 78, 80, 83, 84, 86, 92
	152		45, 46, 47, 69, 70, 72, 73, 74, 84, 85, 86, 92, 93, 95.

- - - o o o o o - - -